

Estudo da Contaminação de Águas pela Extração Mineira de Carvão em S. Pedro da Cova

Diana Alexandra Almeida Silva

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente – Especialização
em Tecnologias de Remediação Ambiental

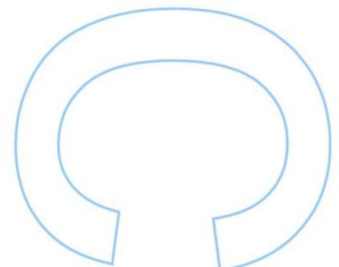
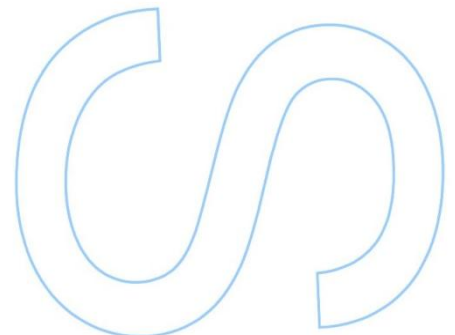
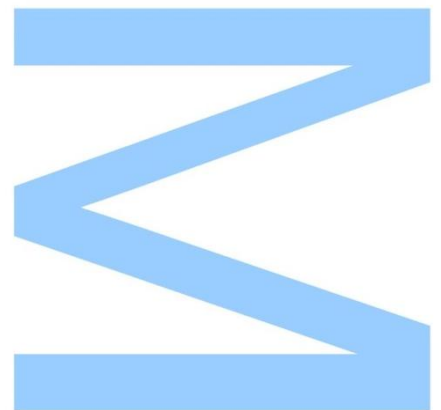
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2013

Orientador

Paulo Joaquim Ferreira de Almeida, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Jorge Manuel Espinha Marques, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

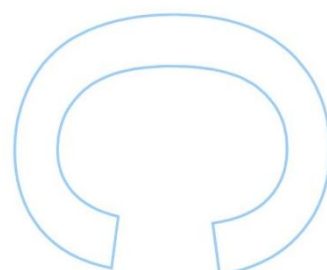
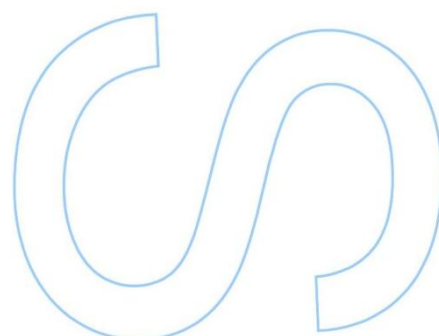
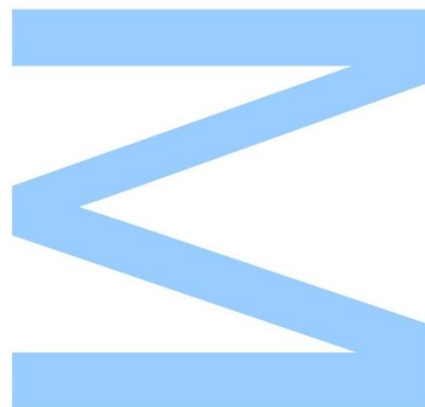




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



AGRADECIMENTOS

Não posso deixar de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma me apoiaram durante estes 5 anos.

Ao Professor Doutor Paulo Joaquim Ferreira de Almeida, pela orientação, disponibilidade e paciência durante este ano.

Ao Professor Doutor Jorge Manuel Espinha Marques, pela ajuda, compreensão e apoio.

Ao Professor Doutor Luís Miguel Álvares Ribeiro, pela atenção e apoio laboratorial.

À Doutora Cristina Marisa Ribeiro de Almeida, pela disponibilidade.

A todos os Professores da Faculdade de Ciências que contribuíram para a minha formação.

Ao Doutor Fernando Rocha da Universidade de Aveiro, por nos ter recebido.

Ao Senhor Presidente da Junta de Freguesia de S. Pedro da Cova, Daniel Vieira, por toda a prestabilidade durante este trabalho.

Ao David Cunha e à Cristina Santos, que me acompanharam de perto neste último ano.

À Cristina Ferreira, à Vânia Pinto, à Laura Pires, à Elvira Oliveira, à Tânia Fernandes e à Edna Azevedo, minhas companheiras de batalha desde o início.

Ao meu namorado, Mário Cunha, pelo carinho, paciência e encorajamento.

À minha irmã, por todo o amor.

Aos meus avós. À minha avó Rosa que continua a ser a minha inspiração.

Aos meus pais. Sem eles nada disto seria possível.

RESUMO

A água, além de ser interveniente em muitos dos processos naturais dos ecossistemas, constitui a necessidade mais básica do ser humano. Por isso é fundamental gerir os recursos hídricos de forma sustentável. Além disso a avaliação e o controlo de situações de contaminação ambiental são grandes preocupações atuais.

A exploração mineira é uma atividade com forte impacte ambiental em toda a área envolvente. Neste trabalho o objeto de estudo foi uma mina de exploração de carvão, em S. Pedro da Cova, Gondomar. O problema ambiental prende-se com a cor alterada das águas drenadas pela mina, que pode relacionar-se com a presença de substâncias contaminantes, como catiões de metais, nomeadamente cádmio, chumbo, cobre, crómio, ferro, manganês e zinco.

Realizaram-se amostragens em pontos de água à saída das galerias, em pontos do Ribeiro da Murta, antes e depois da descarga do efluente mineiro, e ainda outra amostra de controlo, localizada do outro lado da montanha, na margem direita do Rio Ferreira.

O trabalho laboratorial consistiu em analisar as amostras através de Espectroscopia de Absorção Atómica. Como as amostras apresentavam uma quantidade de resíduo considerável foi necessário efetuar um tratamento das amostras. Adicionou-se ácido nítrico e submeteu-se a amostra a aquecimento.

Os resultados demonstraram que as águas localizadas próximas das saídas das galerias apresentam concentrações extremamente elevadas de ferro. Além disso conseguiu concluir-se que o Ribeiro da Murta apresenta valores baixos dos catiões metálicos a montante da contaminação e concentrações elevadas de ferro a jusante dela. Apenas as amostras localizadas à saída das galerias apresentaram concentração de manganês acima do limite de deteção. Os valores obtidos para o cádmio, chumbo, cobre, crómio e fluoreto encontravam-se todos abaixo do limite de deteção.

Palavras-chave: água, contaminação ambiental, efluente de mina, metais, ferro

ABSTRACT

Water, besides being an intervenient in many natural processes, is the most basic need of human beings. So, it is fundamental manage hydric resources in a sustainable way. Beyond that the control and evaluation of contamination situations are one of the major concerns.

Mining is an activity with a strong environmental impact in all the surrounding area. In this present work the study object was a coal mining, in S. Pedro da Cova, Gondomar. The environmental problem is about color changed mine drained water, which may be related to the presence of contaminant substances, namely metallic cations, such as cadmium, lead, copper, chromium, iron, manganese and zinc.

It were performed samplings in water points on the exits of mine galleries, on Ribeiro da Murta points, before and after mine effluent discharge point, and another sample, placed on the other side of the mountain, on the right riverside of Rio Ferreira.

In order to evaluate the state of these waters, this work was based on analytical determination of heavy metals cations. It was performed samplings in water points in the galleries exists and in far points, to control. It was defined samples on Ribeiro da Murta, before and after mine effluent discharge area.

Laboratorial work was about analyzing the samples through Atomic Absorption Spectroscopy. Because samples shown a considerable amount of residue it were necessary to perform a sample treatment. It were added acid nitric to samples and submit them to heating.

Results have shown that water localized near galleries exits have extremely high concentration of iron. Furthermore, it was concluded that Ribeiro da Murta has low values of metallic cations before contamination and high concentration in the after points. Only the samples placed on galleries exits have shown manganese concentration above detection limit. Values founded for cadmium, lead, copper, chromium and fluoride were all below detection limit.

Key words: water, environmental contamination, mine effluent, metals, iron

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
1.INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Água: Conceitos gerais	2
1.2 Ciclo hidrológico	3
1.3 Água subterrânea.....	4
1.3.1 Circulação da água subterrânea	4
1.3.2 Aquíferos	6
1.3.3 Características das águas subterrâneas	7
1.3.3.1 Composição química das águas subterrâneas	7
1.3.3.2 Características físicas e químicas das águas subterrâneas.....	11
1.4 Contaminação de águas por drenagem mineira	12
1.4.1 Drenagem Mineira Ácida (DMA)	13
1.4.2 Drenagem Mineira Neutra (DMN)	14
1.4.3 Características físico-químicas e biológicas dos efluentes mineiros.....	15
1.4.4 Impactes da drenagem mineira.....	16
1.4.5 Prevenção/ remediação ambiental.....	17
1.5 Estudo da água	18
1.6 Objetivos	19
2.ENQUADRAMENTO.....	21
2.1 Enquadramento geológico.....	22
2.2 Enquadramento geomorfológico.....	30
2.3 Enquadramento hidrogeológico.....	31
2.4 Enquadramento climatológico	34
2.4.1 Caracterização climatológica anual 2012.....	35
2.4.1.1 Temperatura do ar.....	35
2.4.1.2 Precipitação total.....	36
2.4.2 Caracterização climatológica outubro/novembro 2012.....	37
2.4.2.1 Temperatura do ar	37
2.4.2.2 Precipitação	39

2.4.3 Caracterização climatológica janeiro/fevereiro 2013.....	40
2.4.3.1 Temperatura do ar	40
2.4.3.2 Precipitação	42
3.METODOLOGIA	45
3.1 Amostras	45
3.1.1 Recolha das amostras	53
3.2 pH, Condutividade elétrica e temperatura.....	54
3.3 Catiões metálicos	56
3.3.1 Soluções padrão utilizadas	56
3.3.2 Instrumentação	58
3.3.3 Retas de Calibração	59
3.3.3.1 Reta de Calibração do ferro.....	59
3.3.3.2 Reta de Calibração do manganês	62
3.3.3.3 Reta de Calibração de zinco.....	63
3.3.3.4 Retas de Calibração de outros catiões metálicos	64
3.3.4 Tratamento das amostras de água	67
3.4 Anião fluoreto	68
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 Determinação de pH, condutividade elétrica e temperatura.....	73
4.2 Determinação dos catiões metálicos	75
4.2.1 Determinação do Ferro	75
4.2.1.1 Otimização do processo de tratamento das amostras	75
4.2.1.2 Apresentação de resultados	76
4.2.2 Determinação do Manganês	78
4.2.3 Determinação do Zinco	79
4.2.4 Determinação de outros catiões metálicos (Cd, Pb, Cu, Cr)	80
4.3 Determinação do anião fluoreto.....	80
4.4 Discussão dos resultados.....	81
5.CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da água no planeta (A), da água doce (B) e da água de superfície (C) (Instituto Geológico e Mineiro, 2001)	2
Figura 2. Ciclo hidrológico (adaptado de USGS, 2013).....	4
Figura 3. Distribuição da água subterrânea no subsolo (adaptado de Chernicoff & Venkatakrishnan, 1995)	5
Figura 4. Aquífero livre (adaptado de Fetter, 2001).....	6
Figura 5. Aquífero suspenso (adaptado de Fetter, 2001)	7
Figura 6. Aquífero confinado (adaptado de Fetter, 2001).....	7
Figura 7. Localização da área de estudo	21
Figura 8. Folha 123 da Carta Militar de Portugal (Valongo) dos Serviços Cartográficos do Exército, à escala 1/25000.....	22
Figura 9. Folha 9D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal, dos Serviços Geológicos de Portugal, à escala 1/50000.....	23
Figura 10. Unidades geológicas do Maciço Ibérico, extraído de Ribeiro 1979 (<i>in</i> Couto 1993)	24
Figura 11. Coluna estratigráfica (extraído de Couto 1993)	25
Figura 12. Enquadramento geológico e geográfico da Bacia Carbonífera do Douro (modificado de Pinto de Jesus, 2001, extraído de Ribeiro <i>et.al</i> , 2011). Localização das principais escombrelas: 1- S. Pedro da Cova, 2- Midões, 3- Lameira, 4- Sobrido, 5- Lomba, 6- Germunde, 7- Rodelo, 8- Serrinha, 9- Serrinha open-cut mining, 10- Carvalhais, 11- Fojo, 12- Vale da Cana, 13- Ervedal, 14- Pejão Novo, 15- Paraduça.	26
Figura 13. Extrato da Carta de Solos de Entre-Douro e Minho, à escala 1/10000 (Agroconsultores e Geometral, 1995)	27
Figura 14. Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, 2013)	32
Figura 15. Extrato da folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal, do Instituto Geológico Mineiro à escala original de 1/200 000, (Pedrosa <i>et al.</i> , 1999)	33
Figura 16. Legenda da Folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal (Pedrosa, 1999)	33
Figura 17. Classificação Climática de Köppen-Geiger (IPMA, 2013).....	34
Figura 18. Temperatura média do ar 2012 (IPMA)	36
Figura 19. Precipitação total 2012 (IPMA).....	37
Figura 20. Média das temperaturas mínima, média e máxima, novembro 2012 (IPMA)	38
Figura 21. Precipitação total, novembro 2012 (esq.) e percentagem em relação ao período 1971-2000 (dir.) (IPMA)	40

Figura 22. Temperatura média do ar, fevereiro 2013 (IPMA)	41
Figura 23. Precipitação total, fevereiro 2013 e percentagem em relação ao período 1971-2000 (IPMA)	43
Figura 24. Pontos de Amostragem e Galerias de Mina da área de estudo.....	46
Figura 25. Esquema representativo da localização dos pontos de amostragem das águas.....	47
Figura 26. Aspeto geral da Galeria 1	48
Figura 27. Aspeto geral da Galeria 2	49
Figura 28. Aspeto geral da Galeria 3	50
Figura 29. Ponto de recolha da Amostra A	51
Figura 30. Ponto de recolha da Amostra B	51
Figura 31. Ponto de recolha da Amostra C	52
Figura 32. Ponto de recolha da Amostra D	52
Figura 33. Ponto de recolha da Amostra E	53
Figura 34. Recolha das amostras com jarro plástico (A), medição de parâmetros (B) e transferência para frasco plástico (C)	54
Figura 35. Medição de pH em laboratório	54
Figura 36. Medição da temperatura das amostras de água, no campo.....	56
Figura 37. Representação fotográfica do Espectrómetro de Absorção Atômica.....	59
Figura 38. Reta de calibração do ferro (concentrações elevadas)	60
Figura 39. Reta de calibração do ferro (concentrações baixas)	61
Figura 40. Reta de calibração do manganês.....	62
Figura 41. Reta de calibração do zinco.....	63
Figura 42. Reta de calibração do cádmio.....	64
Figura 43. Reta de calibração do chumbo.....	65
Figura 44. Reta de calibração do cobre	66
Figura 45. Reta de calibração do crómio.....	67
Figura 46. Reta de calibração do fluoreto	70
Figura 47. Medição da diferença de potencial (mV)	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Aniões e catiões fundamentais da água.....	8
Tabela 2. Iões menores da água	8
Tabela 3. Valores de VMA e VMR para águas destinadas à rega (adaptado do Anexo XVI, do DL 236/98, de 1 de agosto)	18
Tabela 4. Condutividade elétrica para uma solução KCl.....	55
Tabela 5. Valores de absorvância das soluções padrão de ferro	60
Tabela 6. Valores de absorvância das soluções padrão de manganês.....	62
Tabela 7. Valores de absorvância das soluções padrão de zinco	63
Tabela 8. Valores de diferença de potenciais (E) medidos para as soluções padrão de fluoreto	70
Tabela 9. Valores de pH das amostras	73
Tabela 10 Valores de condutividade elétrica das amostras	74
Tabela 11. Valores de temperatura das amostras de água e do ar	75
Tabela 12. Valores de absorvância para a determinação de ferro nos 3 tratamentos .	75
Tabela 13. Valores de absorvância para a determinação de ferro	76
Tabela 14. Valores de concentração de ferro das amostras de água.....	77
Tabela 15. Valores de absorvância e concentração de manganês das amostras de água	78
Tabela 16. Valores de absorvância para a determinação de zinco	79
Tabela 17. Valores de concentração de zinco das amostras de água.....	79
Tabela 18. Concentração de Cu, Cd, Pb e Cr das amostras de água	80
Tabela 19. Valores de d.d.p (E) e concentração de fluoreto das amostras	80

LISTA DE ABREVIATURAS

BCD – Bacia Carbonífera do Douro

c – concentração

CM – Cambissolos

CMu – Cambissolos húmicos

CMup – Cambissolos húmicos-úmbricos pardacentos

CMup.vq – Cambissolos húmicos-úmbricos pardacentos em depósitos de vertente de granitos

CMux – Cambissolos húmicos-úmbricos crómicos

CMux.vq – Cambissolos húmicos-úmbricos crómicos em depósitos quartzito e/ou xistos

DL – Decreto Lei

DMA – Drenagem Mineira Ácida

DMN – Drenagem Mineira Neutra

EAA – Espectroscopia de Absorção Atómica

LD – Limite de Detecção

LP – Leptossolos

LPu – Leptossolos úmbricos

LPu.x – Leptossolos úmbricos em xistos e rochas afins

LQ – Limite de Quantificação

OMM – Organização Meteorológica Mundial

PDSI – Palmer Drought Severity Index

RG – Regossolos

RGu – Regossolos úmbricos

RGul – Regossolos úmbricos delgados

RGul.x – Regossolos úmbricos delgados em xistos e rochas afins

VMR – Valor Máximo Recomendado

VMA – Valor Máximo Admissível

ZCI – Zona Centro Ibérica

1.INTRODUÇÃO

1.INTRODUÇÃO

1.1 Água: Conceitos gerais

A água é um elemento essencial à existência na Terra. Este recurso tem um papel de grande importância na evolução das populações, a nível do desenvolvimento económico e social. A história da civilização humana está em muito relacionada com a forma que os humanos encontraram para transportar e utilizar a água doce (Gleick, 2003).

Na Figura 1 apresenta-se o gráfico da distribuição de água no planeta (A), a distribuição da água doce (B) e a distribuição da água de superfície (C).

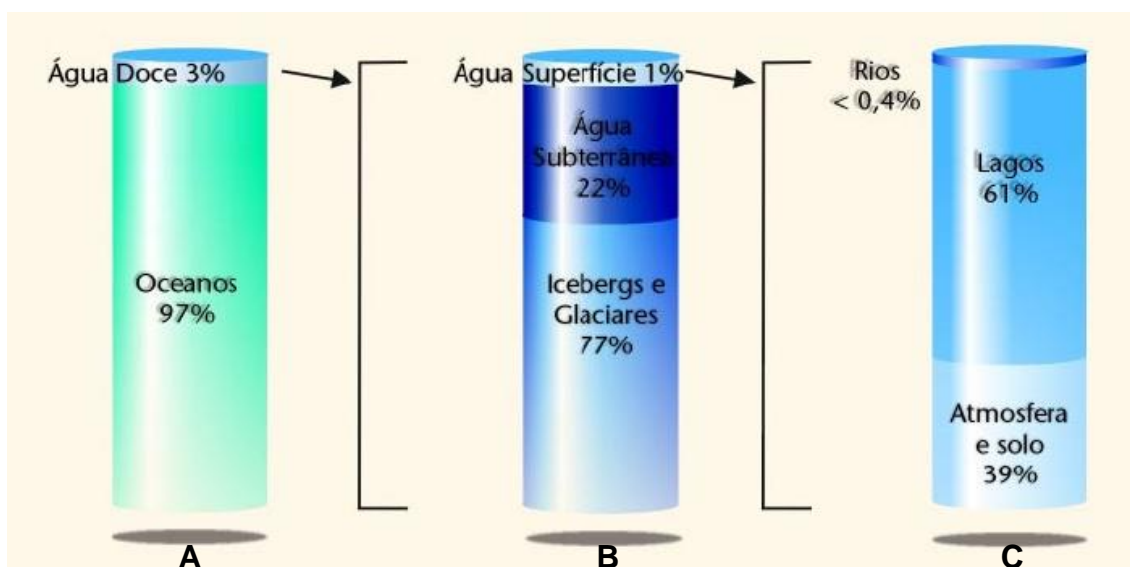


Figura 1. Distribuição da água no planeta (A), da água doce (B) e da água de superfície (C) (Instituto Geológico e Mineiro, 2001)

A água doce corresponde a apenas 3% de toda a água do planeta, contra os 97% referentes à água dos oceanos (Figura 1 (A)). Da percentagem total de água doce, a grande parte ocorre na forma de icebergs e glaciares (77%), sendo praticamente inacessível. A água de superfície, de mais fácil acesso para uso humano, ocupa uma parte extremamente pequena no panorama geral e apenas parte dela se encontra no estado líquido.

A água subterrânea corresponde a 22% da totalidade da água doce e é a maior reserva desta no estado líquido (Figura 1 (B)). Por essa razão tem vindo a receber cada vez mais atenção, procurando-se um maior conhecimento para estabelecer melhores mecanismos de gestão desta água.

O estilo de vida atual da sociedade resulta numa enorme necessidade e consumo de água. Assim, é imperativo existir uma gestão sustentável deste recurso. O desenvolvimento e a gestão dos recursos de água são partes importantes da Hidrogeologia (Fetter, 2001). A Hidrogeologia corresponde à ciência que estuda o “armazenamento, a circulação e a distribuição das águas terrestres na zona saturada das formações geológicas tendo em conta as suas propriedades físicas e químicas, as suas interações com o meio físico e biológico e as suas reações à ação do Homem” (Rodrigues, 1984).

1.2 Ciclo hidrológico

O circuito da água no planeta é dinâmico e descreve um ciclo em que a água circula entre vários reservatórios, surgindo em diferentes estados físicos (Figura 2).

A água dos oceanos evapora devido ao aquecimento resultante da luz solar e sobe para a atmosfera. Pode afirmar-se que este passo marca o início do Ciclo Hidrológico. Depois a água condensa e volta a cair na forma de chuva, neve ou granizo. A água que cai sobre os continentes é praticamente isenta de sais e integra-se nos ciclos de vida vegetal e animal, onde o Homem está inserido.

A água precipitada pode ter vários destinos: uma parte é logo evaporada para a atmosfera, outra parte escorre na superfície e retorna às massas de água superficiais (rios e oceanos), por escoamento superficial. Uma outra fração infiltra-se no solo e nas rochas através de fissuras e fraturas, correspondendo ao escoamento subterrâneo.

Esta última parte vai constituir a água subterrânea que pode voltar à superfície, ser consumida pela evaporação direta do solo, pela transpiração das plantas ou extração do Homem, ou pode infiltrar-se até reservatórios mais profundos e voltar mais tarde à superfície. (Rodrigues, 1984; Hamblin & Christiansen, 1998).



Figura 2.Ciclo hidrológico (adaptado de USGS, 2013)

1.3 Água subterrânea

1.3.1 Circulação da água subterrânea

A água subterrânea traça um subciclo dentro do Ciclo Hidrológico. A recarga de água subterrânea é a infiltração de água, em resultado, principalmente por precipitação, na superfície da Terra (Chernicoff & Venkatakrishnan, 1995). A quantidade de água que se infiltra depende do tipo de solo e da morfologia da superfície, do tipo e abundância de vegetação na área, das condições de humidade dos terrenos, na altura da precipitação e da distribuição no tempo da precipitação (Rodrigues, 1984 e Chernicoff & Venkatakrishnan, 1995).

Uma maior infiltração de água resulta de solos mais arenosos e mais planos, de situações de terrenos mais secos com reduzida cobertura vegetal e de precipitação dispersa no tempo, onde a escorrência superficial é menor.

As chuvadas muito intensas, mesmo de curta duração, resultam em grande escoamento superficial e reduzida infiltração subterrânea. Outras características que resultam em baixa infiltração são solos argilosos, quantidade abundante de vegetação e declives acentuados do terreno (Rodrigues, 1984 e Chernicoff & Venkatakrishnan, 1995).

Na descida vertical, durante a infiltração, a água circula por camadas com diferentes características (Figura 3).

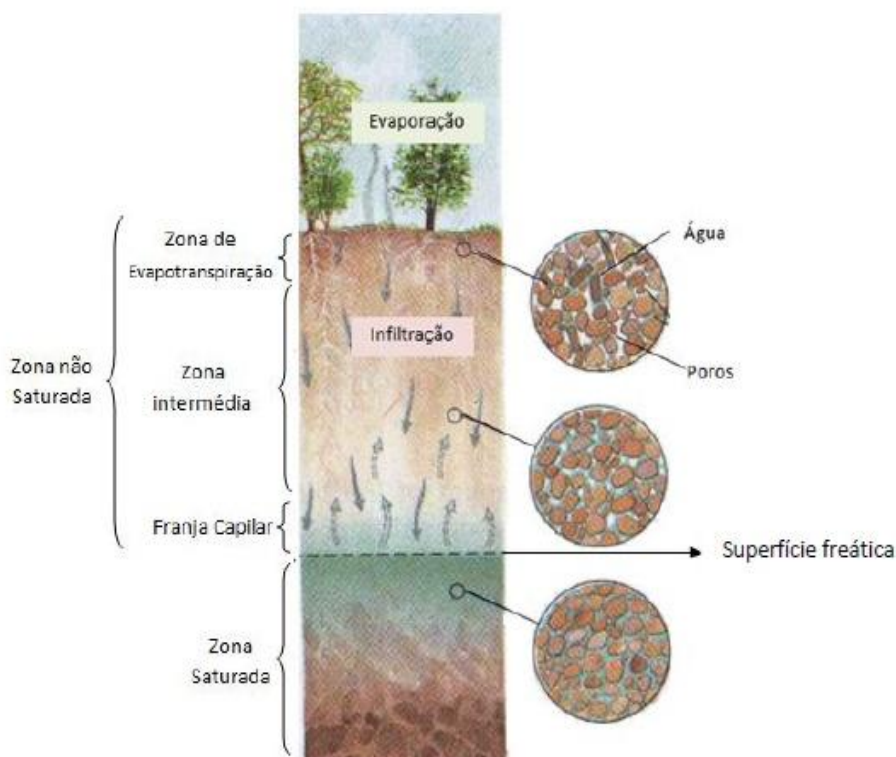


Figura 3. Distribuição da água subterrânea no subsolo (adaptado de Chernicoff & Venkatakrishnan, 1995)

Situada entre a superfície do terreno e a superfície freática surge a zona não saturada (ou zona vadosa) na qual os espaços porosos estão preenchidos por ar e água (Custódio e Llamas, 2001). A zona não saturada é dividida em três subzonas.

A zona da evapotranspiração (ET) tem entre 1 e 2 m e é aqui que ocorrem as trocas com a atmosfera, através de evaporação direta ou por transpiração das plantas. A ET depende da temperatura, do regime de ventos, da cobertura vegetal, da intensidade de iluminação e da disponibilidade de humidade (Rodrigues, 1984).

Na subzona intermédia o teor de água está abaixo da saturação e a quantidade existente é aquela que os terrenos conseguem reter contra a ação da gravidade, um valor denominado retenção específica. A água deixa de estar acessível e disponível para evapotranspiração (Rodrigues, 1984).

A franja capilar é a subzona imediatamente acima da zona de saturação. Pode ter poucos milímetros em terrenos arenosos e alguns metros em terrenos argilosos. O teor de água varia entre a saturação e a retenção específica (Rodrigues, 1984).

A zona seguinte, submetida a pressão atmosférica, denomina-se zona saturada e aqui os poros estão preenchidos por água. A água entra na circulação subterrânea,

havendo um aumento de água, levando à recarga dos aquíferos (Custódio e Llamas, 2001).

1.3.2 Aquíferos

O aquífero é definido como uma formação geológica que permite a circulação e o armazenamento de água nos seus espaços vazios e que tem uma exploração economicamente rentável (Lencastre & Franco, 2003). Existem aquíferos livres e aquíferos confinados.

O aquífero livre é uma formação geológica saturada de água, limitada na base por uma camada impermeável (Figura 4). A superfície freática está à pressão atmosférica (Custódio e Llamas, 2001). Um caso particular deste tipo de aquíferos é o aquífero suspenso (Figura 5). Este surge quando uma formação impermeável aparece entre a zona saturada e a superfície do solo, originando a retenção de águas de infiltração acima dessa formação (Lencastre e Franco, 2003).

O aquífero confinado é uma formação geológica saturada de água limitada no topo e na base por camadas impermeáveis (Figura 6). A pressão da água é superior à pressão atmosférica (Custódio e Llamas, 2001).

A superfície piezométrica corresponde ao lugar geométrico dos pontos onde a pressão da água é igual à pressão atmosférica. Nos aquíferos livres a superfície piezométrica coincide com a superfície freática. Um furo é denominado repuxante se a superfície piezométrica está acima do limite das captações e artesiano no caso oposto (Rodrigues, 1984).

Existem ainda outras formações geológicas que não têm uma exploração rentável: os aquíferos armazenam grandes quantidades de água mas cedem-na com grande dificuldade por serem pouco permeáveis. Os aquíferos armazenam a água mas não a cedem de todo e os aquíferos não armazenam, logo também não cedem água (Rodrigues, 1984).

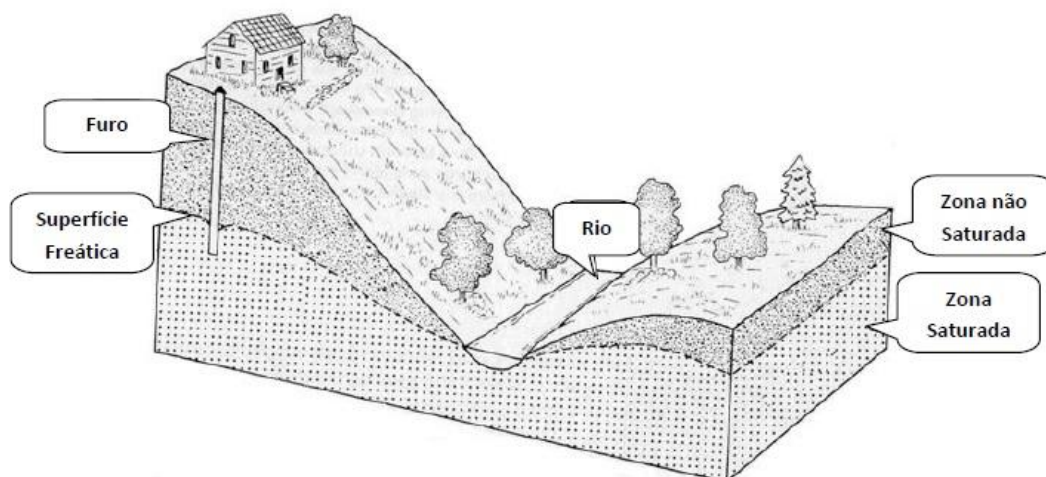


Figura 4. Aquífero livre (adaptado de Fetter, 2001)

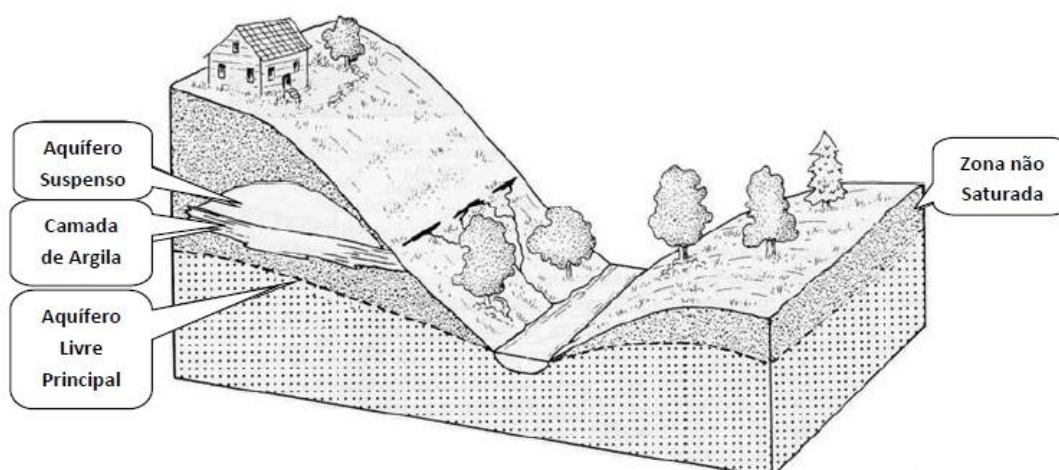


Figura 5. Aquífero suspenso (adaptado de Fetter, 2001)

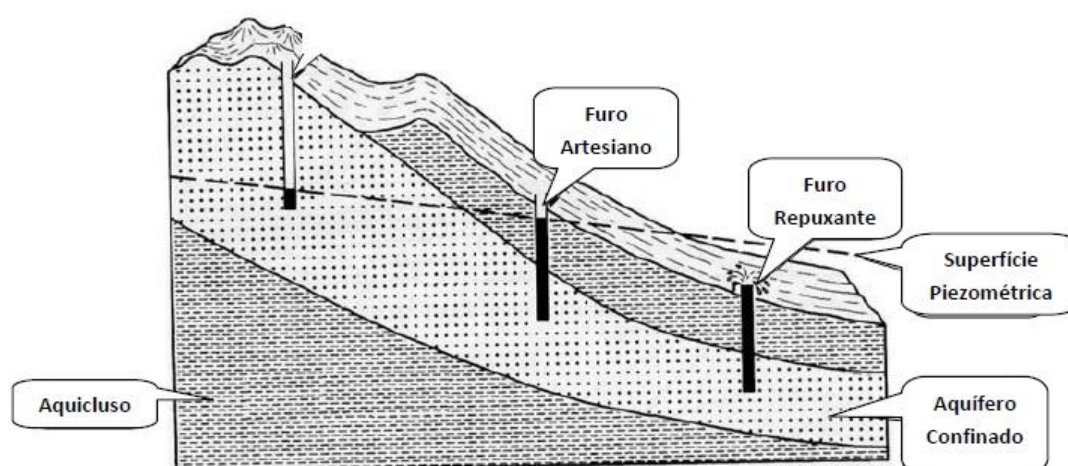


Figura 6. Aquífero confinado (adaptado de Fetter, 2001)

1.3.3 Características das águas subterrâneas

1.3.3.1 Composição química das águas subterrâneas

A maioria das substâncias dissolvidas na água encontra-se no estado iónico. Alguns destes iões encontram-se quase sempre presentes e a sua soma representa praticamente a totalidade dos iões dissolvidos. Estes são chamados iões fundamentais. As substâncias podem dividir-se em iões fundamentais e iões menores (Tabelas 1 e 2) (Custódio e Llamas, 2001). Os iões fundamentais podem ser divididos da seguinte forma.

Tabela 1. Aniões e catiões fundamentais da água

Aniões	Catiões
Cloreto Cl^-	Sódio Na^+
Sulfato SO_4^{2-}	Cálcio Ca^{2+}
Hidrogenocarbonato HCO_3^-	Magnésio Mg^{2+}

Os aniões nitrato, NO_3^- , e carbonato, CO_3^{2-} , o catião potássio, K^+ , e por vezes o catião ferro (II), Fe^{2+} , são também frequentemente considerados no grupo dos iões fundamentais. Os gases considerados fundamentais são o dióxido de carbono, CO_2 , e o oxigénio dissolvido, O_2 . Há ainda a ter em conta a importância dos ácidos e aniões derivados da sílica, SiO_2 , como substâncias pouco iónicas ou coloidais (Custódio e Llamas, 2001).

Os iões menores surgem em quantidades consideravelmente mais pequenas que as substâncias anteriores, correspondendo a menos de 1% do conteúdo iónico total. Estes iões menores são chamados elementos vestigiais quando presentes em quantidades dificilmente mensuráveis por métodos químicos comuns (Custódio e Llamas, 2001).

Os iões menores mais importantes são apresentados de seguida considerando as duas gamas diferentes de concentrações em que geralmente surgem.

Tabela 2. Iões menores da água

0,01 - 10 mg/L		0,0001 – 0,1 mg/L	
NO_3^-	K^+	Br^-	Fe^{3+}
CO_3^{2-}	Fe^{2+}	S^{2-}	Mn^{2+}
NO^{2-}	NH_4^+	PO_4^{3-}	H^+
F^-	Sr^{2+}	NO^{2-}	Al^{3+}

Os catiões metálicos de Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros, aparecem por vezes em quantidades mensuráveis, mas em geral são elementos vestigiais. Os restantes iões estão quase sempre em concentrações inferiores a 0,0001 ppm.

As águas subterrâneas doces contêm um máximo de 1000 a 2000 ppm de substâncias dissolvidas. As águas salobras têm valores até 5000 ppm e as águas salgadas até 40000 ppm. É frequente que águas associadas a depósitos salinos,

petrolíferos ou águas muito antigas a grandes profundidades atinjam valores superiores a 40000, podendo atingir 300000 ppm (Custódio e Llamas, 2001).

Os iões fundamentais presentes nas águas têm características químicas específicas, apresentadas resumidamente de seguida.

a) Ião cloreto (Cl^-)

É considerado um ião conservativo já que o seu movimento nas águas subterrâneas se processa sem alterações muito significativas com o meio envolvente (Lobo Ferreira, 1997, *in* Silva, 2003).

Os sais deste ião são, em geral, solúveis e estáveis, sendo de muito difícil precipitação. Em águas naturais este ião não se oxida nem reduz e em geral surge associado ao catião Na^+ , especialmente em águas salinas (Custódio e Llamas, 2001).

Surge nas águas doces com concentrações entre 10 e 250 ppm, podendo surgir valores muito maiores até milhares de ppm. Concentrações a partir de 300 ppm permitem a sua deteção no paladar, embora só seja prejudicial a partir de alguns milhares de ppm (Custódio e Llamas, 2001).

A concentração de cloreto classifica-se como um parâmetro indicador, com um valor paramétrico de 250 mg/L, para água de consumo humano (DL 306/2007, de 27 de agosto).

b) Ião sulfato (SO_4^{2-})

É originado em terrenos formados em condições de aridez ou ambientes marinhos e na oxidação de sulfuretos (como a pirite), que existem como inclusões no carvão ou ligados a outras litologias. Pode também resultar da lixiviação de compostos sulfatados, como a anidrite ou o gesso (Correia, 2001 *in* Silva, 2003).

Considera-se moderadamente solúvel a muito solúvel exceto quando combinado com Sr ou Ba. Em meios redutores ricos em matéria orgânica podem ser reduzidos bacteriologicamente a S ou S^{2-} (Custódio e Llamas, 2001).

Em águas doces apresenta concentrações entre 2 e 150 ppm. Nas águas salgadas pode chegar a 5000 ppm na presença de Ca e até 200000 ppm se associado a magnésio, Mg, e sódio, Na, em salmouras (Custódio e Llamas, 2001).

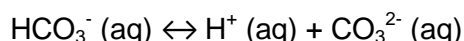
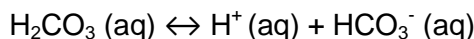
As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfato menores que 100 mg/L, na forma de SO_4^{2-} e HSO_4^- , podendo atingir os 1500 mg/L (Correia, 2001 *in* Silva, 2003).

Águas com elevado teor de sulfato têm um sabor pouco agradável e amargo e podem ter um efeito laxante. Em quantidades elevadas pode ser prejudicial às plantas (Custódio e Llamas, 2001).

O sulfato é um parâmetro indicador, cujo valor paramétrico para águas de consumo humano é 250 mg/L (DL 306/2007, de 27 de agosto).

c) Hidrogenocarbonato HCO_3^-

Há uma relação entre o gás CO_2 , CO_2 dissolvido, HCO_3^- , CO_3^{2-} e o pH (Custódio e Llamas, 2003). Estas espécies químicas reagem segundo estas reações, às quais correspondem as constantes de equilíbrio enunciadas (Chang, 2005).



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Os valores de $\text{p}K_{a1}$ e $\text{p}K_{a2}$ correspondentes a estas constantes de equilíbrio são 6,35 e 10,33, respetivamente. Em função do valor de pH a distribuição das espécies químicas em solução vai ser diferente.

O hidrogenocarbonato não oxida nem reduz e precipita facilmente em CaCO_3 .

As águas doces têm valores de concentração entre 50 e 330 ppm, podendo atingir 800 ppm. O teor de hidrogenocarbonato na água do mar é de 100 ppm.

As águas carbonatadas sódicas não são aconselhadas para rega devido à fixação de Na^+ no terreno que origina um meio alcalino no solo (Custódio e Llamas, 2001).

d) Sódio Na^+

O ião sódio tem elevada solubilidade e difícil precipitação. Associa-se vulgarmente ao ião Cl^- . As águas naturais com elevado teor de Na^+ podem também possuir teor elevado de fluoreto, F^- (Custódio e Llamas, 2001).

A concentração em águas doces está entre 1 e 150 ppm, podendo atingir vários milhares de ppm. As águas marinhas têm uma concentração média de sódio de 10000 ppm (Custódio e Llamas, 2001).

As águas com elevadas concentrações de sódio são prejudiciais às plantas uma vez que diminuem a permeabilidade do solo, sendo especialmente nocivas quando as concentrações de Ca e Mg são baixas (Custódio e Llamas, 2001).

O sódio é um parâmetro indicador com valor paramétrico de 250 mg/L (DL 306/2007, de 27 de agosto).

e) Cálcio Ca^{2+}

Considera-se como moderadamente solúvel a muito solúvel e precipita facilmente na forma de carbonato de cálcio, CaCO_3 .

Surge nas águas doces entre 10 e 250 ppm, podendo atingir os 600 ppm em águas selenitosas. As águas marinhas têm uma média de 400 ppm (Custódio e Llamas, 2001).

É indispensável a nível da calcificação dos ossos, nos mecanismos de coagulação do sangue, no controlo dos impulsos nervosos e nas condições musculares (Correia 2001, *in* Silva, 2003) mas a ingestão de água com excesso de cálcio pode causar doenças a nível cardiovascular e levar a formação de cálculos renais (Lobo Ferreira, 1997, *in* Silva, 2003).

Embora não se defina um valor paramétrico para o parâmetro indicador do cálcio, não é desejável que a concentração de cálcio seja superior a 100 mg/L, para águas de consumo humano (DL 306/2007, de 27 de agosto).

f) Magnésio Mg^{2+}

O ião magnésio tem propriedades semelhantes às do cálcio, mas é mais solúvel e mais difícil de precipitar. Associa-se muitas vezes ao cálcio, podendo substituí-lo em ligações químicas (Lobo Ferreira, 1997, *in* Silva, 2003).

A concentração de magnésio nas águas doces está entre 1 e 100 ppm e pode atingir alguns milhares de ppm nas águas salgadas e salmouras. A água do mar tem uma concentração de 1200 ppm (Custódio e Llamas, 2001).

A nível da toxicidade, na presença de algumas centenas de ppm de cálcio a água apresenta um sabor amargo e propriedades laxantes (Custódio e Llamas, 2001).

O DL 306/2007, de 27 de agosto, define que não é desejável que a concentração de magnésio seja superior a 50 mg/L, para águas de consumo humano.

1.3.3.2 Características físicas e químicas das águas subterrâneas

a) Temperatura

Pode definir-se como o potencial calorífico relacionado com uma origem, por exemplo, a temperatura de fusão do gelo. As unidades de temperatura são os graus Celsius $^{\circ}\text{C}$, Fahrenheit $^{\circ}\text{F}$ ou Kelvin K. Este parâmetro pode afetar outros como a viscosidade ou a capacidade de absorção de gases.

A temperatura das águas subterrâneas é pouco variável, correspondendo à média anual das temperaturas atmosféricas locais, aumentada pelo produto da

profundidade pelo gradiente geotérmico, que é, em média, 1°C por cada 33 m (Custódio e Llamas, 2001).

b) Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade da água de conduzir corrente elétrica (Custódio e Llamas, 2001). Esta corrente é conduzida em solução mediante o movimento dos iões. Quanto maior a concentração de iões, maior a mobilidade iónica, logo maior é a magnitude da condutividade elétrica (Kiely, 1999, *in* Silva, 2003).

A unidade da condutividade elétrica é $\mu\text{S}/\text{cm}$, microsiemens por centímetro. Este parâmetro aumenta com a temperatura numa proporção de 2% por °C (Custódio e Llamas, 2001).

A água teoricamente pura não conduz corrente elétrica, tendo um valor muito baixo do parâmetro, cerca de 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A água do mar é rica em sais dissolvidos e apresenta condutividade elétrica elevada, na ordem dos 40000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Kiely, 1999 *in* Silva, 2003).

c) pH

A molécula da água encontra-se ionizada em iões H^+ e HO^- . O pH de uma solução corresponde ao logaritmo do inverso da concentração do ião H^+ : $\text{pH} = \log (1/[\text{H}^+])$, e representa o comportamento ácido e básico da solução. O pH da água pura é 7, a 25°C.

A maioria das águas naturais tem um valor de pH entre 6 e 9, e permanece constante a não ser que ocorra uma alteração da qualidade da água resultante de influências naturais ou antropogénicas, havendo aumento da acidez ou da basicidade (Kiely, 1999 *in* Silva, 2003).

As águas subterrâneas possuem pH entre 5,5 e 8,5. Em alguns casos o pH pode excecionalmente variar entre 3 e 11. O pH da água do mar é cerca de 8 (Custódio e Llamas, 2001).

1.4 Contaminação de águas por drenagem mineira

A exploração mineira tem uma importância económica reconhecida, embora também lhe sejam atribuídos impactes ambientais muito importantes que se fazem sentir em toda a envolvente da zona de exploração.

A drenagem mineira foi reconhecida como um problema ambiental nos anos 50, levando ao aumento de investigações sobre o tema nos anos 60 (Collon, 2003, *in*

Santos, 2008). Em 1989 estimava-se que cerca de 19300 km de rios e ribeiros e cerca de 72000 km de lagos e reservatórios em todo o mundo estavam seriamente poluídos com efluentes mineiros, embora seja difícil ter a noção da verdadeira escala de poluição (Johnson e Hallberg, 2005).

A expressão ‘Drenagem Mineira Ácida’ é bastante utilizada, contudo só uma pequena parte das águas de mina contaminadas têm pH inferior a 4,5. Os problemas de poluição resultam muitas vezes da contaminação da água por metais, podendo estas águas ter um pH entre 4,5 e 8,5 (Banks *et al.*, 1997, *in* Santos, 2008).

É possível distinguir dois tipos de drenagem mineira, tendo em conta a acidez total dos efluentes (Hedin *et. al*, 1994 e Cravotta III, 1998, *in* Santos, 2008):

- ✓ Drenagem mineira ácida (DMA), quando a acidez total do efluente excede a alcalinidade total;
- ✓ Drenagem mineira neutra (DMN), quando a alcalinidade total iguala ou excede a acidez total.

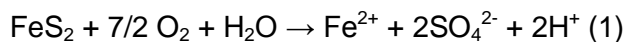
1.4.1 Drenagem Mineira Ácida (DMA)

Nos ambientes naturais de águas subterrâneas existe uma baixa concentração de minerais passíveis de oxidação e não há praticamente acesso a espécies oxidantes, como o oxigénio. Nestes casos as reações ácido-base dominam sobre as reações de oxidação redução (Banks, 2004 e Chang, 2005 *in* Santos, 2008).

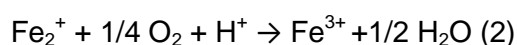
No caso das minas subterrâneas existe circulação de oxigénio nas zonas profundas onde existem as espécies redutoras, os sulfuretos. As escombrelas colocam também o material mineiro em contacto com oxigénio e água. Assim, as reações oxidação-redução podem dominar sobre as reações ácido-base, na mina e nas escombrelas, originando-se a drenagem ácida (Younger *et al.*, 2002 e Banks, 2004, *in* Santos, 2008). Nesta fase dá-se a meteorização química dos sulfuretos presentes na água.

Relativamente à origem da DMA, pode afirmar-se que a principal causa é a oxidação acelerada do mineral pirite (FeS_2) e outros minerais sulfídricos presentes na água, resultante da exposição dos minerais ao oxigénio e à água. Esta exposição decorre da exploração e processamento dos minérios metálicos e do carvão (Johnson e Hallberg, 2005).

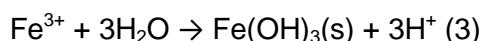
A oxidação da pirite é um processo com várias etapas. A primeira reação importante é a oxidação do sulfureto a Fe^{2+} , sulfato e catião hidrogénio (Akcil e Kodas, 2006):



O Fe^{2+} , o SO_4^{2-} e o H^+ produzidos na reação conduzem a um aumento dos sólidos dissolvidos totais e da acidez da água. Se o ambiente for suficientemente oxidante (dependendo da concentração de O_2 , pH e atividade bacteriana), a maioria do Fe^{2+} oxida a Fe^{3+} , de acordo com a reação traduzida pela seguinte equação química (Akcil e Kodas, 2006):



A valores de pH entre 2,3 e 3,5, o Fe^{3+} precipita na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, deixando pouco Fe^{3+} em solução enquanto simultaneamente diminui o pH (Akcil e Kodas, 2006):



Desta forma, a reação global da oxidação da pirite pode ser descrita da seguinte forma (Johnson e Hallberg, 2005):

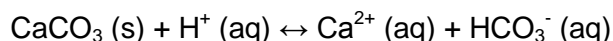


1.4.2 Drenagem Mineira Neutra (DMN)

A drenagem neutra pode dever-se a vários fatores: a uma baixa concentração de sulfuretos, à presença de monossulfuretos em vez de pirite e marcassite, ao tamanho do grão da pirite, à neutralização do ácido por carbonatos ou minerais de silicatos, a fatores de engenharia, à neutralização do ácido por águas naturais com grande alcalinidade, à circulação de água que não contacta com os sulfuretos, ao facto do oxigénio não contactar diretamente com os minerais de sulfuretos ou ao facto de água que aflui à mina ser bastante redutora (Banks *et al.* 1997; Rose e Cravotta III, 1998; Banks *et al.*, 2002 *in* Santos, 2008).

A infiltração de água durante os trabalhos mineiros leva à meteorização de minerais redutores e à libertação de protões para o meio, originando descida de pH. Existem alguns minerais, como os carbonatos ou os silicatos, que consomem os protões (H^+) à medida que são dissolvidos, levando à subida do pH (Santos, 2008).

A reação geral entre o carbonato de cálcio e o ácido forte pode ser traduzida desta forma:



A dissolução da calcite consome prótons e liberta iões hidrogenocarbonato. Esta reação é suficientemente rápida para manter a descarga da água da mina em equilíbrio de solubilidade com os minerais presentes (Younger *et al.*, in Santos, 2008).

1.4.3 Características físico-químicas e biológicas dos efluentes mineiros

Os efluentes de drenagem mineira apresentam características físico químicas bastante variáveis e específicas. Estas características são influenciadas por vários fatores (Santos, 2008):

- ✓ O local (dimensão, paragénese mineral, morfologia, etc);
- ✓ As características hidrológicas (dimensão da bacia, taxas de infiltração, acesso e velocidade de circulação de água e oxigénio, etc);
- ✓ As condições climáticas (temperatura, precipitação, etc);
- ✓ O tipo de exploração;
- ✓ A idade da descarga;
- ✓ Entre outros.

A evolução temporal da qualidade da água de drenagem mineira depende da qualidade de água infiltrada e da exposição a que os minerais estão sujeitos nas minas abandonadas (Younger, 1997 in Santos, 2008).

Os efluentes mineiros resultantes da drenagem mineira ácida são os que causam maior preocupação ambiental. Estes efluentes contêm quantidades significativas de ferro dissolvido, sulfato e frequentemente, uma variedade de metais pesados e metaloides. É frequente que estas águas tenham concentrações elevadas de ferro dissolvido (Johnson, 2002).

Os elementos traço mais importantes que ocorrem nas águas mineiras e que têm maior probabilidade de serem regulados, são o arsénio, o bário, o cádmio, o cobre, o manganês, o molibdénio, o níquel, o chumbo, o selénio e o zinco (Sullivan and Yelton, 1988, in Johnson, 2002).

A presença de metais nos efluentes mineiros ácidos deve-se a três razões principais (Johnson, 2002):

- ✓ Muitos metais pesados e metaloides ocorrem na forma de minerais de sulfuretos (como o arsénio na arsenopirite) e estão sujeitos a dissolução oxidativa;
- ✓ As soluções ácidas ricas em ferro (II) resultantes da dissolução da pirite são altamente agressivas e degradam aluminossilicatos e outros minerais libertando compostos metálicos;
- ✓ Muitos metais são mais facilmente solúveis num meio com pH ácido do que num meio circum- neutral.

Assim como as características físico-químicas, também as características biológicas dos efluentes mineiros são bastante variáveis. Muitos dos organismos presentes em efluentes mineiros ácidos ricos em metais são acidófilos obrigatórios e crescem pouco acima de pH 4.

Os procariotas oxidantes de minerais são bactérias e *archea*, como *Sulfurococcus yellowstonensis*, que devido à sua capacidade de oxidar ferro (II) e/ou reduzir enxofre aceleram a dissolução oxidativa dos minerais sulfídricos.

Existem espécies redutoras de ferro e sulfato, como a bactéria *At. thiooxidans*, que é oxidante de enxofre, e reduz diretamente o ferro ou *At. ferrooxidans*, que é oxidante de ferro, e em condições anóxicas, consegue oxidar enxofre e reduzir ferro (II) (Johnson, 2002).

Outros organismos acidófilos são eucariotas, como a *Euglena mutabilis*, muitas vezes encontrada em águas de Drenagem Mineira Ácida de minas de metais ou carvão (Johnson, 2002).

1.4.4 Impactes da drenagem mineira

Na avaliação do impacto ambiental das minas abandonadas há que ter em conta a eficácia da fonte do contaminante, a concentração do contaminante, a duração da fonte do contaminante, os processos de atenuação natural e o trajeto do transporte hidrológico para os recetores sensíveis (águas superficiais e águas subterrâneas) (Santos, 2008).

A qualidade da água vai ser degradada devido à drenagem dos efluentes mineiros e por isso todos os ecossistemas relacionados com essa água vão ser afetados. Os efluentes ricos em metais e com pH ácido levam à degradação da água e sedimentos dos rios (Santos, 2008).

A presença de materiais em suspensão (silicatos, óxidos) causam mortalidade dos peixes devido a obstrução das brânquias, alteração do habitat, contaminação dos

sedimentos ou diminuição da penetração da luz solar nas águas (Collon, 2003 *in* Santos, 2008).

A maioria dos organismos aquáticos precisa de um meio com pH neutro. Em casos de DMA é usual o pH ser bastante ácido e por isso este parâmetro afeta negativamente as funções biológicas de plantas e animais.

1.4.5 Prevenção/ remediação ambiental

Existem medidas que pretendem prevenir os impactes ambientais negativos da Drenagem Mineira Ácida, uma vez que é sempre preferível a prevenção do que a remediação. A água e o oxigénio são elementos essenciais para a formação da DMA. Assim as técnicas de prevenção pretendem excluir um ou os dois elementos, para evitar ou minimizar a DMA. As técnicas são denominadas como “controlo da fonte” e são apresentadas de seguida (Johnson e Hallberg, 2005):

- ✓ Inundação e selagem das minas subterrâneas (o oxigénio dissolvido é consumido pelos microrganismos presentes e as barreiras impedem a sua reposição);
- ✓ Armazenamento subaquático dos resíduos mineiros potencialmente ácidos (evitar contacto entre minerais e oxigénio dissolvido; o efeito é potenciado por uma cobertura de sedimentos ou material orgânico);
- ✓ Armazenamento em aterros selados;
- ✓ Mistura de materiais geradores de ácidos e materiais consumidores de ácidos, que leva à formação de compósitos ambientalmente benignos;
- ✓ Solidificação total dos resíduos mineiros;
- ✓ Aplicação de surfactantes aniónicos;
- ✓ Revestimento dos resíduos de mina.

O controlo da poluição na fonte é por vezes difícil de concretizar sendo aplicadas medidas de minimização dos impactes ambientais. As medidas de minimização assentam no objetivo de “controlo da migração” da contaminação e dividem-se em ativas e passivas.

As medidas ativas referem-se a técnicas de aplicação contínua de materiais alcalinos de forma a neutralizar as águas ácidas de mina e causar a precipitação dos metais. As medidas passivas estão ligadas ao uso de ecossistemas *wetland* naturais ou construídos.

Uma subdivisão interessante é entre as tecnologias de remediação de caráter abiótico ou biológico (Johnson & Hallberg, 2005). Nas tecnologias abióticas, pretende-se tornar o ambiente mais alcalino, seja por aeração e adição direta de cal ao efluente (medida ativa), quer pela drenagem do efluente, em ambiente anóxico, através de um dreno de calcário (medida passiva).

As medidas biológicas assentam essencialmente no exemplo da criação de *wetlands* onde a oxidação do ferro é acelerada pelos microrganismos existentes. As plantas macrófitas, quando presentes, controlam o fluxo de água, estabilizam a acumulação de precipitados criados e constituem área superficial adicional para a precipitação de espécies ferrosas. (Johnson & Hallberg, 2005).

1.5 Estudo da água

No decorrer deste trabalho foram estudados iões metálicos em amostras de água localizadas nas imediações de uma mina de carvão desativada. Estudou-se o cádmio, chumbo, cobre, crómio, ferro, manganês e zinco. Além destes catiões metálicos, estudou-se também o anião fluoreto.

Nas deslocações ao campo observou-se a utilização destas águas como águas de rega de campos agrícolas contíguos às galerias de mina.

As águas destinadas para rega têm uma elevada importância na prática agrícola, e estão regulamentadas no Decreto-lei 236/98, de 1 de agosto. Neste DL são referidos os VMR e VMA para os parâmetros analisados nas amostras de água (Tabela 3) (Anexo XVI do DL 236/98, de 1 de agosto).

Tabela 3. Valores de VMA e VMR para águas destinadas à rega (adaptado do Anexo XVI, do DL 236/98, de 1 de agosto)

Água destinada a rega		
Parâmetro	Valor Máximo Recomendado	Valor Máximo Admissível
Cádmio	0,01 mg/L	0,05 mg/L
Chumbo	5,0 mg/L	20 mg/L
Cobre	0,20 mg/L	5,0 mg/L
Crómio	0,10 mg/L	20 mg/L
Ferro	5,0 mg/L	/
Fluoreto	1,0 mg/L	15 mg/L
Manganês	0,20 mg/L	10 mg/L
Zinco	2,0 mg/L	10 mg/L

1.6 Objetivos

O presente trabalho desenvolveu-se com o objetivo principal de estudar e caracterizar as águas de uma área onde ocorreu exploração mineira de carvão, localizada em S. Pedro da Cova, Gondomar. As análises químicas realizadas tiveram como intuito avaliar a presença de metais pesados nas amostras de água.

Pretendeu-se também averiguar acerca da existência de contaminação, desde as saídas das galerias da mina até ao Ribeiro da Murta, e a diferença verificada entre pontos do Ribeiro que recebem efluente mineiro e pontos de zonas afastadas que não contactam com o efluente.

Por fim, o estudo contribuiu para comparar os valores de concentração de metais obtidos para as amostras com os valores previstos na legislação para águas de rega, já que se verificou o uso desta água para rega de campos agrícolas envolventes das minas.

2.ENQUADRAMENTO

2.ENQUADRAMENTO

O local que constitui o objeto de estudo deste trabalho localiza-se no Norte de Portugal, na freguesia de São Pedro da Cova, concelho de Gondomar (Figura 7). A freguesia situa-se a 10 km do Porto e a 4 km da sede do concelho. S. Pedro da Cova tem uma área de 16,1 km², que corresponde a 12% da área total do Concelho de Gondomar. A freguesia faz fronteira, a Norte, com Fânzeres e Valongo, a Sul, com Jovim e Foz de Sousa (freguesias de Gondomar). A Oeste com Fânzeres e a Cidade de Gondomar (S. Cosme) e a Este, com os Concelhos de Valongo e Paredes (Junta de Freguesia de S. Pedro da Cova, 2013).

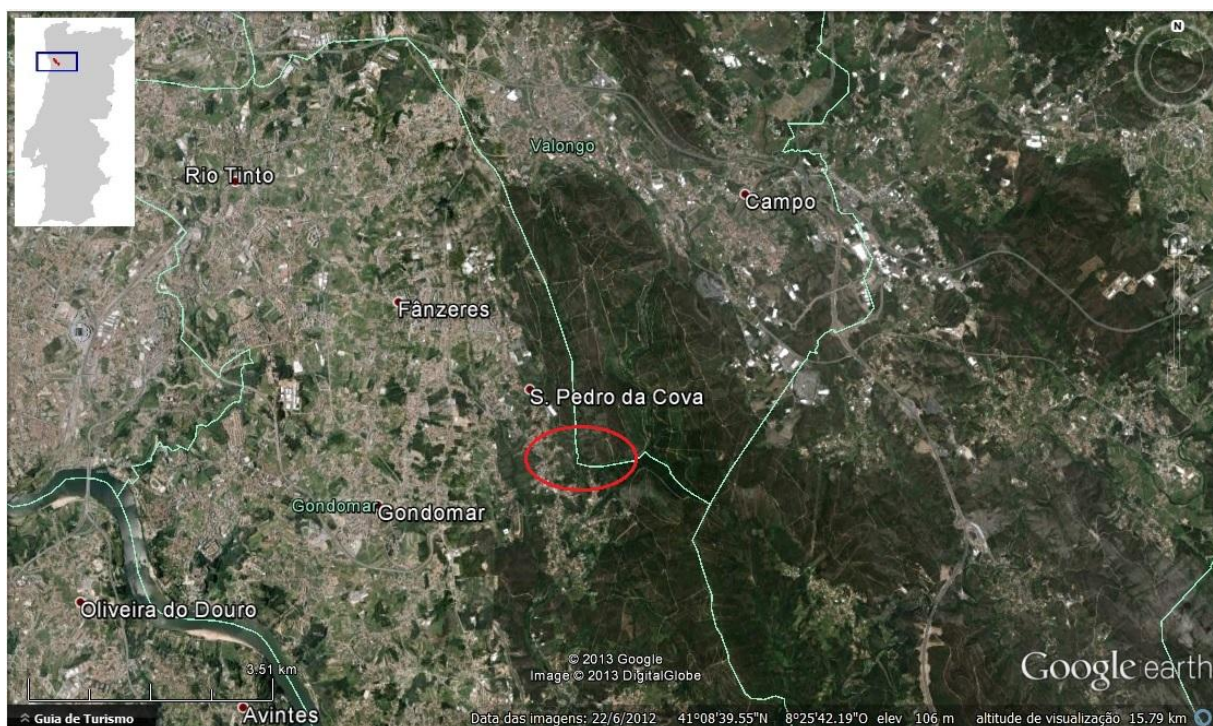


Figura 7. Localização da área de estudo

São Pedro da Cova está integrado na folha 123 (Valongo) da Carta Militar de Portugal, dos Serviços Cartográficos do Exército, à escala 1/25000 (Figura 8).

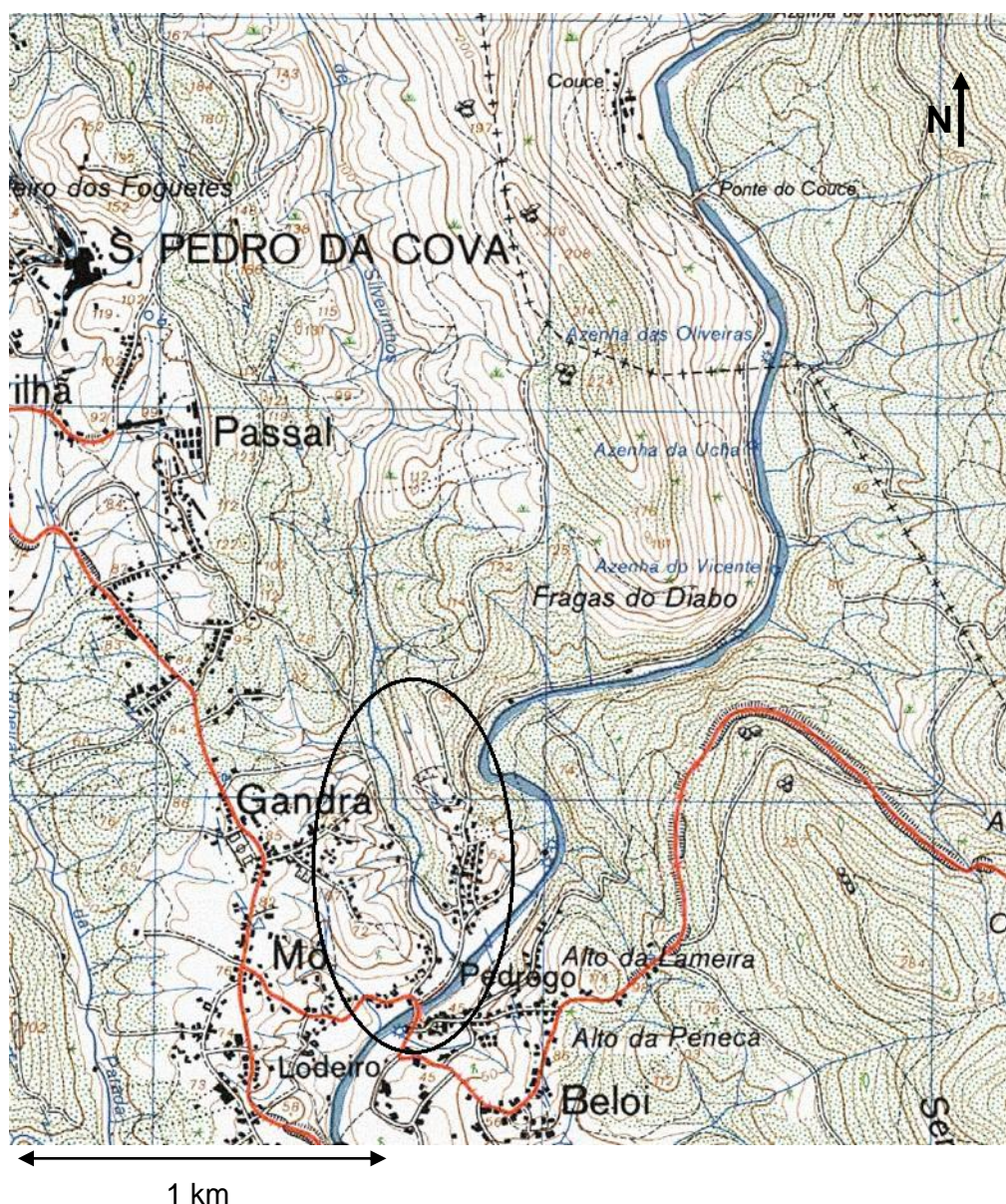


Figura 8. Folha 123 da Carta Militar de Portugal (Valongo) dos Serviços Cartográficos do Exército, à escala 1/25000

2.1 Enquadramento geológico

No estudo do contexto geológico da área de trabalho, refere-se que esta está inserida na zona sudoeste da folha 9-D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal (Figura 9), dos Serviços Geológicos de Portugal à escala de 1/50000, (Medeiros *et al.* 1980).

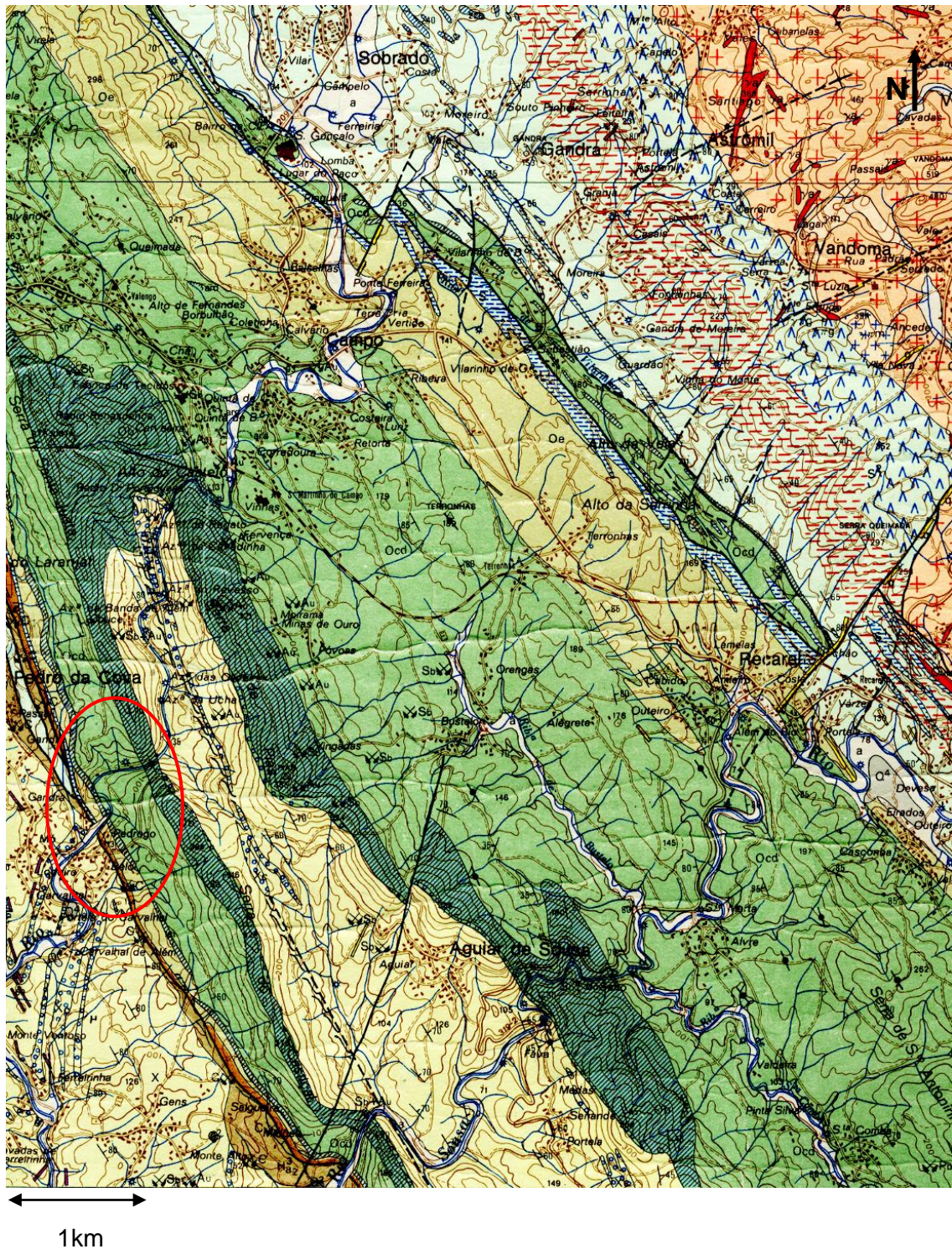


Figura 9. Folha 9D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal, dos Serviços Geológicos de Portugal, à escala 1/50000

A zona de estudo enquadra-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) do Maciço Hespérico (Figura 10), constituído por rochas de idade ante-mesozóica, distribuídas pela parte central e ocidental da Península Ibérica (Jesus, 2001). Observa-se uma

grande dominância de rochas cristalinas, nomeadamente granitos e xistos, com mais ou menos metamorfização.

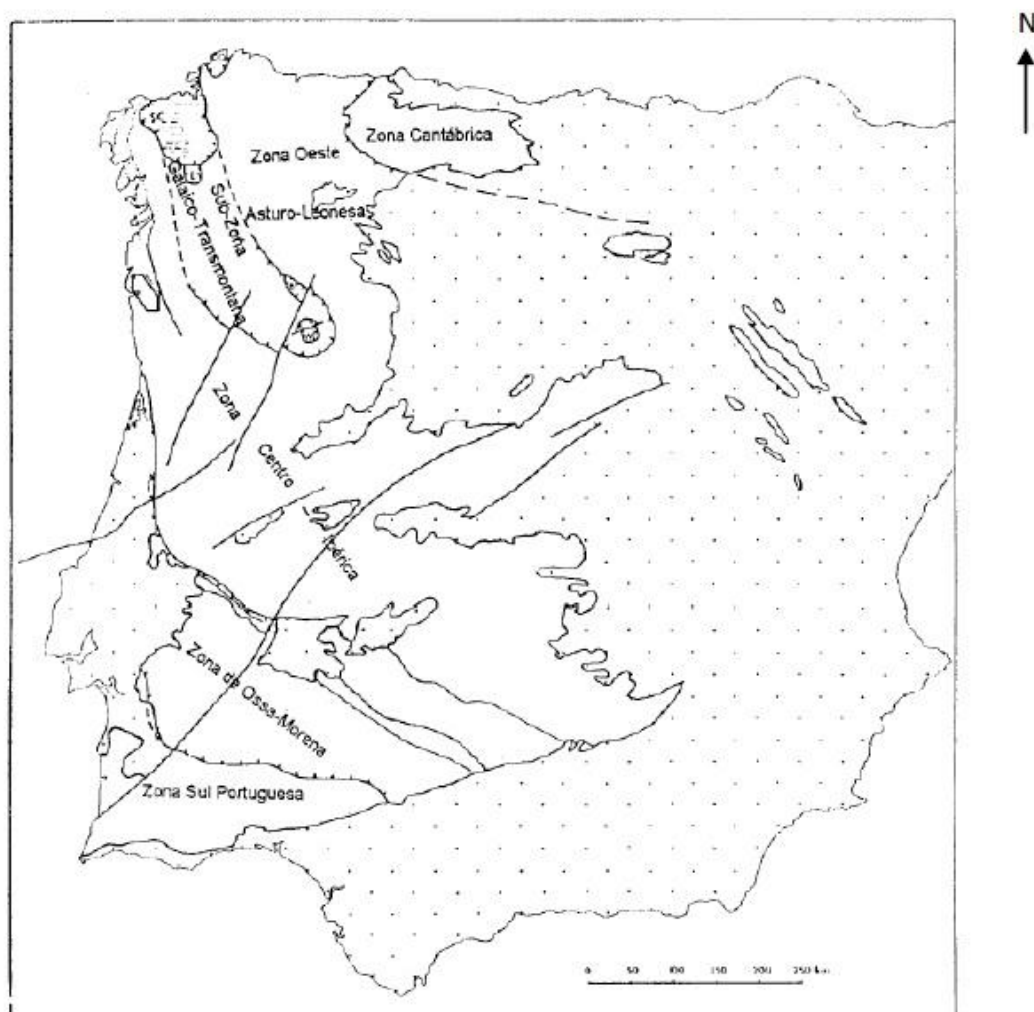


Figura 10. Unidades geológicas do Maciço Ibérico, extraído de Ribeiro 1979 (in Couto 1993)

A grande estrutura geológica da área denomina-se Anticlinal de Valongo (Couto, 1993; Jesus, 2001). O Anticlinal tem mais de 50 km e estende-se desde Valongo até Castro Daire, com uma orientação NW-SE.

As rochas presentes têm idades compreendidas entre Precâmbrico(?) e/ou Câmbrio até ao Devónico (Figura 11). A Oeste estão presentes formações do Carbonífero. O Ordovícico é iniciado por um conglomerado de base descontínuo, que marca o início de uma transgressão. Os quartzitos maciços de Arenigiano formam duas cristas correspondentes aos dois flancos do anticlinal. De seguida surge uma sequência finamente bandada constituída por alternâncias de sedimentos gresosos claros e sedimentos pelíticos escuros, do Arenigiano. Aqui identificaram-se níveis

vulcano-sedimentares (Couto, 1993) que terão contribuído para a génese de mineralizações auríferas.

Coluna estratigráfica geral da região de Valongo

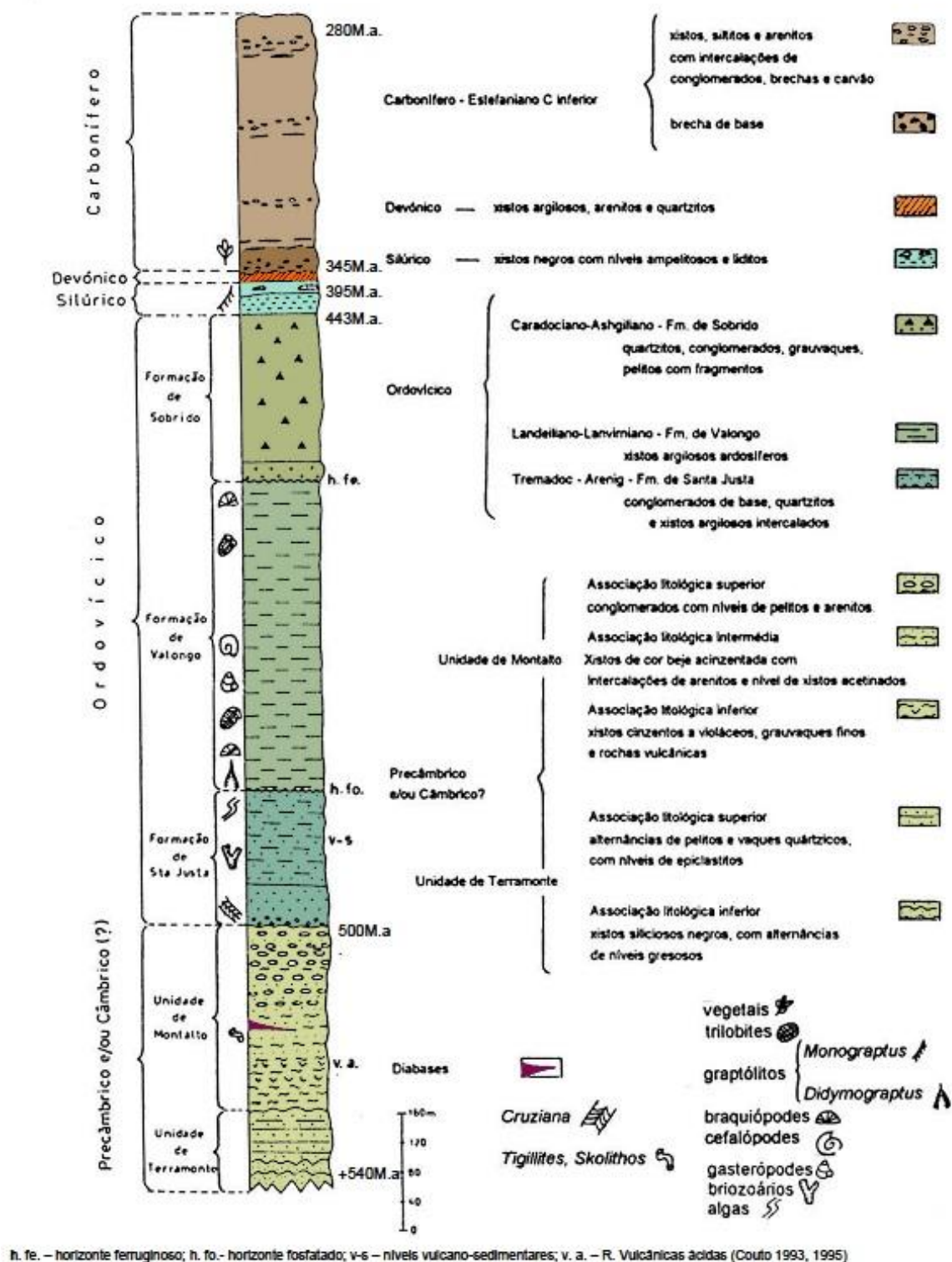


Figura 11. Coluna estratigráfica (extraído de Couto 1993)

A freguesia de São Pedro da Cova integra a Bacia Carbonífera do Douro (BCD). Esta Bacia é o maior afloramento terrestre de depósitos de carvão do Carbonífero em Portugal. A BCD tem um comprimento de cerca de 53 km e uma profundidade que deverá estar entre os 30 e os 250 metros.

A Bacia está limitada geograficamente por São Pedro de Fins (Maia) e Janarde (Arouca) (Figura 12), (Pinto de Jesus, 2003). Nesta Bacia o material explorado era a antracite e a exploração mineira ocorreu entre 1795 e 1994. As minas localizam-se nos distritos do Porto e Aveiro, nos concelhos de Valongo, Gondomar e Castelo de Paiva. Os quatro coutos mineiros eram S. Pedro da Cova, Pejão, Valdeão e Pederneira. S. Pedro da Cova e Pejão constituíam as principais áreas de exploração, sendo S. Pedro da Cova o principal centro da exploração desde o fim do séc. XVIII (1795) e o meio do séc. XX (Custódio, 2004).

A BCD está datada do Estefaniano C inferior. A SW está em contacto com as formações do Complexo Xisto Grauváquico, através de uma descontinuidade por inconformidade com discordância angular. A exceção ocorre a SE, onde a BCD contacta com terrenos do Silúrico. A NE a bacia contacta com o Ordovícico por falha inversa, que provocou o cavalgamento da bacia para os terrenos mais antigos do Paleozoico inferior (Ribeiro, 2010).

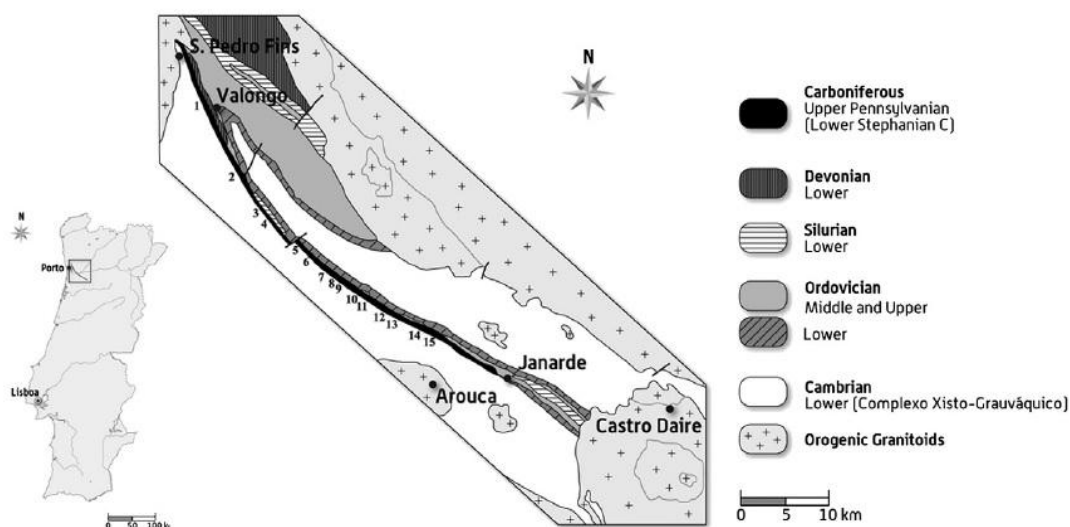


Figura 12. Enquadramento geológico e geográfico da Bacia Carbonífera do Douro (modificado de Pinto de Jesus, 2001, extraído de Ribeiro *et.al.*, 2011). Localização das principais escombrelas: 1- S. Pedro da Cova, 2- Midões, 3- Lameira, 4- Sobrido, 5- Lomba, 6- Germunde, 7- Rodelo, 8- Serrinha, 9- Serrinha open-cut mining, 10- Carvalhais, 11- Fojo, 12- Vale da Cana, 13- Ervedal, 14- Pejão Novo, 15- Paraduça

A BCD define a unidade metassedimentar S. Pedro Fins – Midões (Mi), que apresenta elevada complexidade tectónica. É composta por conglomerados, por vezes em bancadas espessas contendo calhaus de quartzo, quartzito, micaxistos e xistos argilosos negros. Intercaladas existem bancadas de carvão, que originaram a exploração da antracite (CCDR-N, 2009).

A região de São Pedro da Cova está incluída na unidade cartográfica Lu 3.1 da Carta de Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho (Figura 13) (Agroconsultores e Geometral, 1995). Esta unidade cartográfica inclui-se na região a Sul de Valongo (Serra de Valongo).

Na avaliação da Pedologia identificam-se nesta área as unidades pedológicas dominantes LPu.x (Leptossolos úmbricos em xistos e rochas afins) e CMux.vq (Cambissolos húmicos-úmbricos crómicos em depósito quartzitos e/ou xistos). As unidades pedológicas subdominantes são RGul.x (Regossolos úmbricos delgados em xistos e rochas afins) e CMup.vq (Cambissolos húmicos-úmbricos pardacentos em depósitos de vertente de granitos) (Agroconsultores e Geometral, 1995). Além destas constata-se também a presença de Tecnossolos, segundo a classificação de FAO (2003).

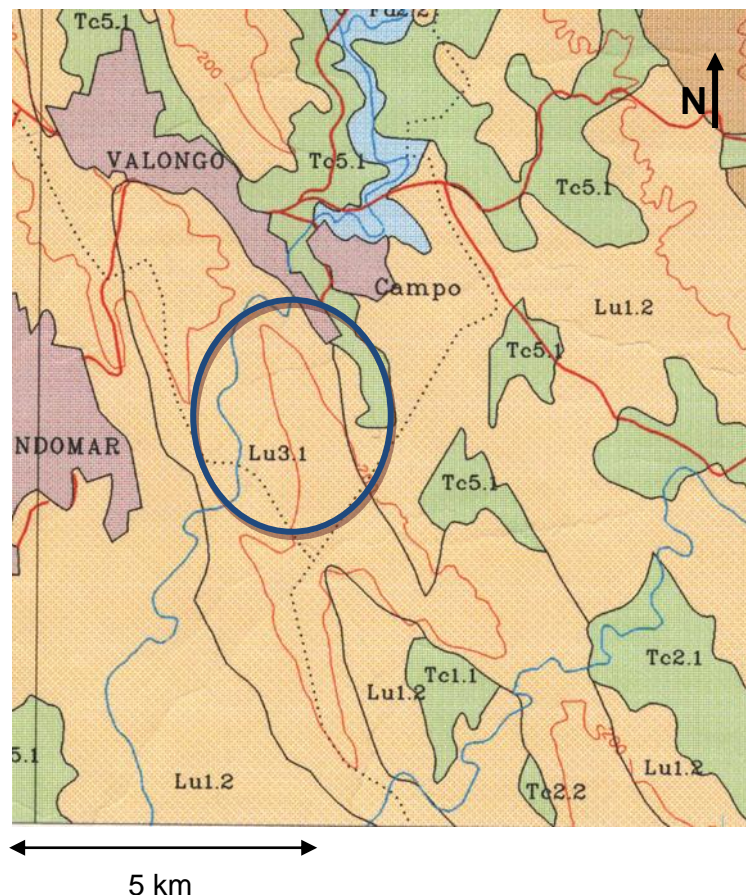


Figura 13. Extrato da Carta de Solos de Entre-Douro e Minho, à escala 1/10000 (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Leptossolos (LP) “são solos limitados em profundidade, até 30 cm a partir da superfície, por rocha contínua e dura ou material muito calcário ou com uma camada cimentada contínua ou com menos de 20% de terra fina até 75 cm a partir da superfície; não tendo outros horizontes de diagnóstico além de um A mólico, úmbrico ou ócrico, com ou sem um horizonte B câmbico” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Leptossolos úmbricos (LPu) “são leptossolos com horizonte A úmbrico, sem rocha dura ou camada cimentada, contínuas, até 10 cm a partir da superfície” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Unidade pedológica LPu.x: “em xistos e rochas afins; horizonte, franco-arenoso, franco ou franco-limosos, frequentemente húmico; com representação média em todo o território, em áreas de declives superiores a 3-5%, mais frequentemente com relevo movimentado; clima muito variado; incultos com matos ou matas de pinheiros e mistas; perfis 132 A, 187 A, 218 A e 302 D” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Cambissolos (CM) “são solos tendo um horizonte câmbico e sem outros horizontes de diagnóstico além de uma A ócrico ou úmbrico, ou um A mólico assentando sobre um B câmbico com grau de saturação em bases (pelo acetato de amónio) menor que 50%; sem propriedades sálicas; sem as características de diagnóstico dos vertissolos ou andossolos; sem propriedades gleicas até 50 cm a partir da superfície.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Cambissolos Húmicos (CMu): “Cambissolos com um horizonte A úmbrico ou mólico; sem propriedades vérticas; sem propriedades ferrálicas no horizonte B câmbico; sem propriedades gleicas até 100 cm a partir da superfície; sem congelação permanente (“permafrost”) até 200 cm a partir da superfície.” (Agroconsultores & Geometral, 1995).

Cambissolos Húmicos-úmbricos crómicos (CMux): “Cambissolos húmicos com horizonte A úmbrico e horizonte B crómico” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Cambissolos Húmicos-úmbricos pardacentos (CMup): “Cambissolos húmicos com horizonte A úmbrico e horizonte B não crómico.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Unidade pedológica CMux.vq: “em depósitos de vertente de quartzitos e/ou xistos; solos em geral pedregoso; horizonte A com 25/50 cm, franco ou franco-arenoso, pedregoso; frequentemente horizonte de transição BA, franco,

franco-limoso ou franco-arenoso, pedregoso; horizonte B (até 60/150 cm) crómico, franco, franco limoso ou franco-arenoso, pedregoso; com horizonte C franco-arenoso ou franco, pedregoso e/ou horizonte 2C constituído por material da desagregação da rocha xistenta ou quartzítica subjacente; representação pequena em encostas declivosas (20-25 a 40-45 %) em áreas de quartzitos ou de xistos, frequentemente com cristas quartzíticas; zonas climáticas F, T, Q ou Qa; matas estremes ou mistas de pinheiros e eucaliptos, ou incultos com matos; perfil 160 A” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Unidade pedológica CMup.vq: “em depósitos de vertente de quartzitos e/ou xistos; solo em geral pedregoso até ao substrato (2C); horizonte A com 25/55 cm, franco ou franco-arenoso, pedregoso; horizonte B câmbico (até 75/150 cm) não crómico, franco, franco-arenoso, pedregoso; horizonte C franco-arenoso ou franco, pedregoso e/ou substrato de material grosseiro da desagregação da rocha quartzítica ou xistenta subjacente (2C); representação pequena em encostas com declives entre 20-25 a 40-45% em áreas de quartzitos ou de xistos encimadas frequentemente por cristas quartzíticas; zonas climáticas (M, F, T, Q ou Qa); matas de pinheiros, eucaliptos ou mistas, ou incultos com matos; perfis 70 T e 155 A.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Regossolos (RG) são “solos de materiais não consolidados, com exclusão de materiais com textura grosseira ou com propriedades flúvicas, não tendo outro horizonte de diagnóstico além de um A úmbrico ou ócrico; sem propriedades gleicas em 50 cm a partir da superfície; sem características de diagnóstico para vertissolos ou andossolos; sem propriedades sálicas.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Regossolos úmbricos (RGu): “Regossolos tendo um horizonte A úmbrico; sem camadas permanentes congeladas até 20 cm a partir da superfície.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Regossolos úmbricos delgados) RGul: “Regossolos úmbricos formados a partir de materiais da alteração e desagregação da rocha subjacente, a qual se encontra relativamente próxima de superfície (entre 30 a 50 cm), quer dura e contínua, que fendilhada ou desagregada em blocos compactos, com fendas ou intervalos preenchidos por material terroso.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Unidade pedológica RGul.x: “ em xistos e rochas afins; horizonte A com 25/50 cm, franco ou franco-arenoso e C constituído por rocha fragmentada e alguma terra; rocha dura e contínua a partir de 30/50 cm de profundidade; representação média a grande em zonas de relevo ondulado ou muito ondulado, em climas diversos, mas mais frequentemente a altitudes médias ou grandes (zonas A, M e F); incultos com matos, matas de pinheiros ou mistas e culturas arvenses de sequeiro; perfis 219 A e 82 D.” (Agroconsultores e Geometral, 1995)

Tecnossolos: Solos dominados ou fortemente influenciados por materiais antropogénicos, sendo muitas vezes denominados solos urbanos. Constituem um novo grupo de solos cujas propriedades e pedogénese dependem da natureza dos materiais. Possuem uma grande quantidade de artefactos (materiais feitos ou extraídos da Terra pelos humanos). Incluem-se solos de resíduos (aterros, lamas, despojos de mina, cinzas), pavimentos com materiais não consolidados, solos com geomembranas e solos artificiais. Os solos de minas e estradas constituem exemplos de Tecnossolos. Surgem principalmente em áreas urbanas e industriais e têm mais probabilidade de estarem contaminados (nomeadamente com substâncias tóxicas) do que outros solos. (FAO, 2006)

2.2 Enquadramento geomorfológico

O Anticlinal de Valongo é a principal marca da geomorfologia da região, observando-se duas cristas de serras. A Serra de Santa Justa prolonga-se no flanco oriental, pelas Serras de Pias, Santa Iria, Banjas e Boneca. No flanco ocidental estão as Serras de Castiçal, Flores e S. Domingos (Couto, 1993).

As Serras de Pias e Santa Justa materializam-se por cristas quartzíticas, que formam relevos vigorosos no terreno, resultantes de erosão diferencial. Estas cristas correspondem aos dois flancos do Anticlinal. O flanco ocidental corresponde à Serra da Santa Justa e o oriental à Serra de Pias. O Vale do Rio Ferreira separa as duas serras, situando-se a Serra de Pias a oriente e a Serra de Santa Justa a ocidente (Silva, 2003).

Destaca-se entre os dois flancos um vale muito encaixado sobre os terrenos do Complexo Xisto-Grauváquico em terrenos mais brandos do Precâmbrico (?) e Câmbrico, postos a descoberto por erosão da zona axial do Anticlinal de Valongo, pelo Rio Ferreira. Assim, este é um caso típico de inversão do relevo (Silva, 2003).

2.3 Enquadramento hidrogeológico

Os recursos hídricos subterrâneos de Portugal estão distribuídos no país de acordo com as estruturas geológicas existentes. Consideram-se quatro unidades hidrogeológicas (Figura 14).

O Maciço Antigo, Maciço Ibérico ou Maciço Hespérico, é constituído por rochas metamórficas e ígneas, como calcários, quartzitos e gabros paleozoicos. Verifica-se ainda a existência de depósitos de idade terciária e terraços e cascalheiras que ocupam depressões instaladas no soco antigo (SNIRH, 2013). Pode classificar-se esta unidade de fraca aptidão hidrogeológica.

A Orla Mesocenozóica Ocidental é constituída por rochas detríticas terciárias e quaternárias (areias, areias de duna, terraços, aluviões, etc.), arenitos e calcários cretácicos e calcários do Jurássico. A aptidão hidrogeológica vai de elevada (maciços calcários carsificados) a fraca (litologia margosa ou argilosa). (Rodrigues *et al.* 1989, Pedrosa 1998, 1999 *in* Marques, 2007)

A Orla Mesocenozóica Meridional tem formações plioquaternárias (areias e cascalheiras continentais, areias de duna, etc.), formações miocénicas, fundamentalmente de fácies marinha, formações detríticas e carbonatadas cretácicas e formações calcárias e dolomíticas do Jurássico. A aptidão hidrogeológica das formações geológicas é mais fraca em terrenos vulcano-sedimentares, argilosos ou areno-argilosos, e mais elevada em rochas carbonatadas (especialmente se carsificadas), ou em depósitos de areias e de cascalheiras, (Rodrigues *et al.* 1989, Pedrosa 1998, 1999 *in* Marques, 2007).

A Bacia Terciária do Tejo-Sado tem como formações mais produtivas as formações quaternárias (aluviões e terraços) e as formações terciárias, fundamentalmente pliocénicas e miocénicas. Em relação à aptidão hidrogeológica, verifica-se fraca em formações argilosas ou argilo-margosas, e mais elevada em formações greso-calcária, nos aluviões e em terraços fluviais (Rodrigues *et al.* 1989, Pedrosa 1998, 1999 *in* Marques, 2007).



Figura 14. Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, 2013)

Os pontos de amostragem das águas ficam nas imediações do Ribeiro da Murta, um curso de água afluente do Rio Ferreira. Esta área integra a Folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal (Figura 15). O Rio Ferreira nasce em Paços de Ferreira e desagua na freguesia de Foz de Sousa, Gondomar, no Rio Sousa.

O Rio Ferreira integra a Região Hidrográfica do Douro, RH3. É uma massa de água de tipologia rios do Norte de pequena dimensão, da categoria rio (APA, 2012). A Bacia Hidrográfica do Rio Ferreira ocupa uma área de 184 km² e tem uma extensão de 43 km. Atravessa os municípios de Paços de Ferreira, Paredes, Valongo e Gondomar (Câmara Municipal de Gondomar, 2013).

O Rio Ferreira atravessa as bancadas quartzíticas do Ordovícico inferior constituindo uma inversão do terreno com cotas de 300m. Durante o seu percurso vai alargando e criando terrenos arenoso-argilosos de fundo de vale (Pedrosa, Y. 1999). A Zona de Cisalhamento do Douro é uma estrutura bastante condutora de aquíferos, uma vez que alinha grande falhas onde a água consegue circular a grandes profundidades. Esta estrutura é alimentada subterraneamente, através dos aquíferos sedimentares das dunas, terraços marinhos e aluviões, e superficialmente através dos rios Este, Ave, Leça, Ferreira e os seus afluentes.

Os aquíferos de rochas fraturadas são muito mal conhecidos em todo o país, em especial no Norte, e têm quase sempre baixa produtividade (Pedrosa, Y. 1999).

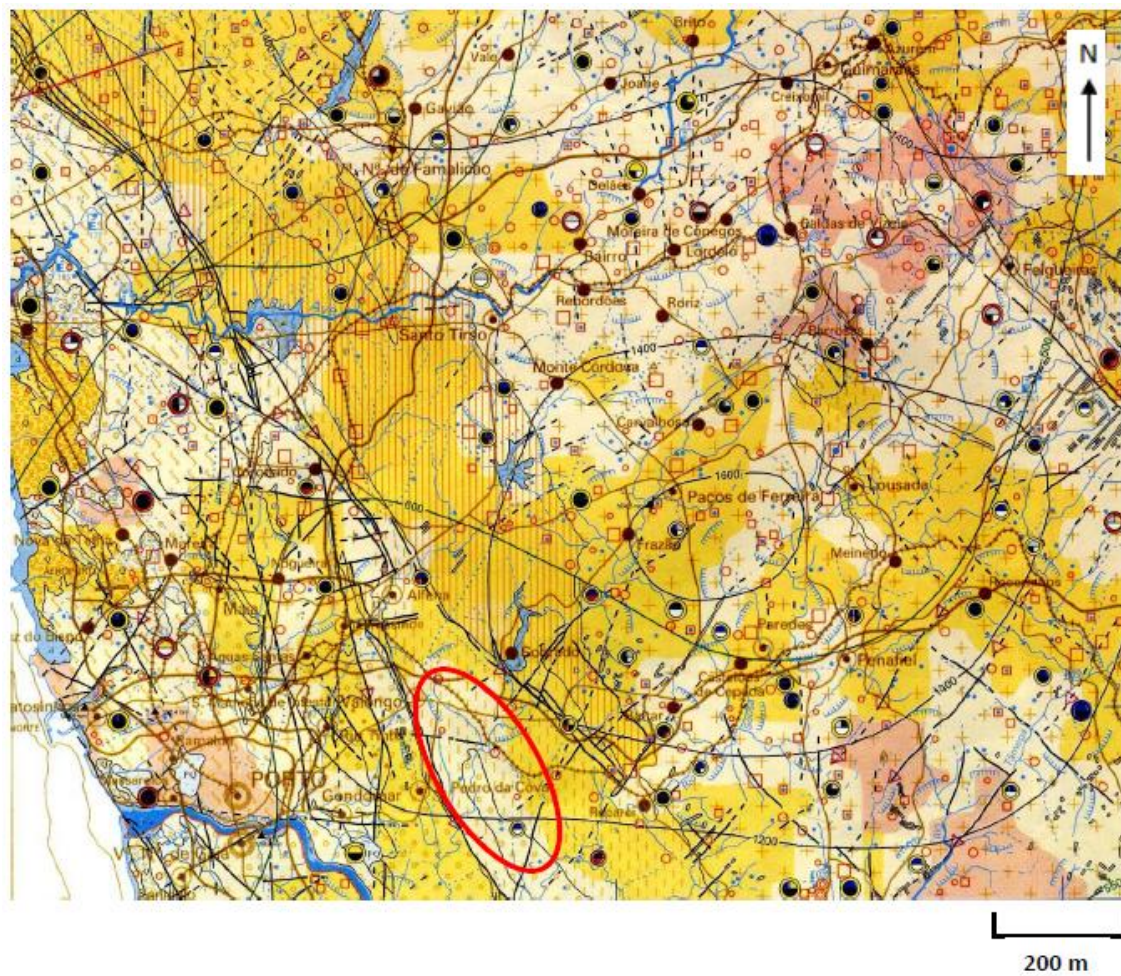


Figura 15. Extrato da folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal, do Instituto Geológico Mineiro à escala original de 1/200 000, (Pedrosa *et al.*, 1999)

QUADRO DE AITIDÃO AQUÍFERA

PERMEABILIDADE	MEIO POROSO	PRODUTIVIDADE l / s . km ²	MEIO FISURADO	PRODUTIVIDADE l / s . km ²
ALTA		IMPORTANTE > 5		IMPORTANTE > 3
MÉDIA A BAIXA		SIGNIFICATIVA 1 a 5		SIGNIFICATIVA 1 a 3
MUITO BAIXA		ESCASSA < 1		ESCASSA < 1

Figura 16. Legenda da Folha 1 da Carta Hidrogeológica de Portugal (Pedrosa, 1999)

2.4 Enquadramento climatológico

Segundo convenção da Organização Meteorológica Mundial (OMM), o clima caracteriza-se pelos valores médios dos vários elementos climáticos num período de 30 anos. O valor normal de um elemento climático é o valor médio correspondente a um número de anos suficientemente longo para se admitir que representa o valor predominante daquele elemento no local considerado. Os normais climatológicos são os apuramentos estatísticos do elemento em questão no local de interesse. Estes normais correspondem aos apuramentos estatísticos num período de 30 anos, iniciado com o primeiro ano da década (1901-1960... 1961-1990). Apesar destas normas de referência, também podem ser realizados cálculos de períodos intercalares (1951-1980).

O clima pode ser descrito com base na classificação de Köppen-Geiger e os resultados das normais climatológicas apresentadas dizem respeito ao período 1971-2000 (Figura 17). Com esta classificação são definidos os tipos de climas das várias zonas de Portugal Continental.

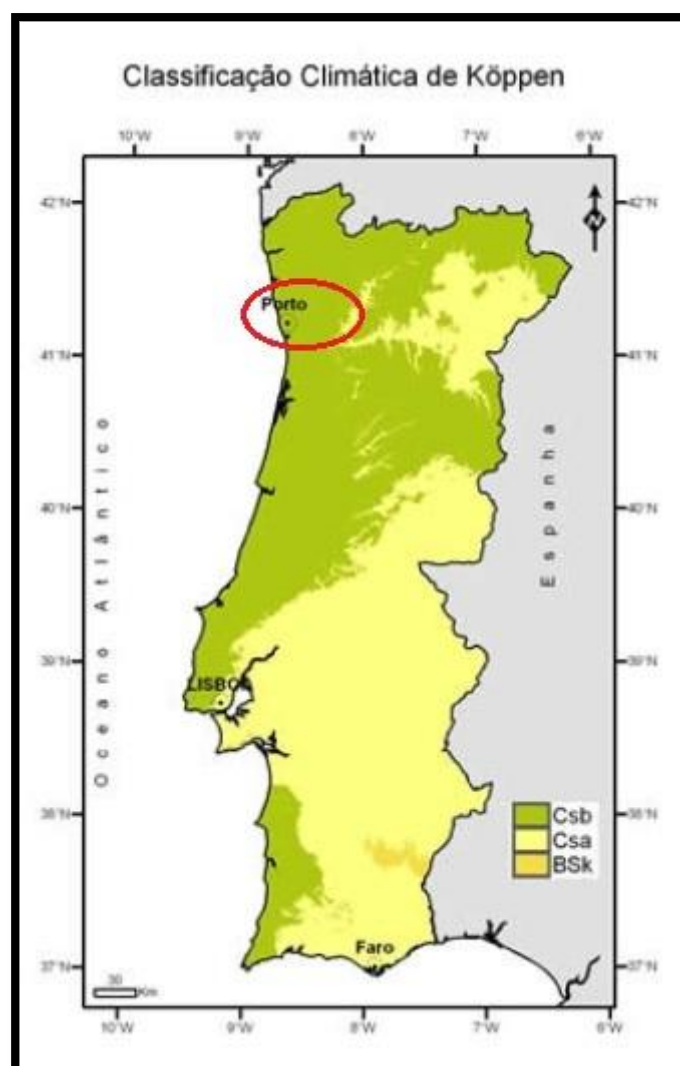


Figura 17. Classificação Climática de Köppen-Geiger (IPMA, 2013)

Conseguem distinguir-se três tipos de clima no Continente: Csa, Csb e Bsk.

Csa, Clima temperado com Verão quente e seco nas regiões interiores do vale do Douro (parte do distrito de Bragança), assim como nas regiões a sul do sistema montanhoso Montejunto-Estrela (exceto no litoral oeste do Alentejo e Algarve).

Csb. Clima temperado com Verão seco e suave, em quase todas as regiões a Norte do sistema montanhoso Montejunto-Estrela e nas regiões do litoral oeste do Alentejo e Algarve

BSk. Clima de estepe fria da latitude média. É uma variedade do Clima Árido-Tipo B, Subtipo BS (clima de estepe). É encontrado numa pequena região do Baixo Alentejo, no distrito de Beja.

Para esta classificação climática, os resultados cartográficos permitem confirmar que na maior parte do território Continental o clima é do tipo C, Temperado.

O local de estudo, uma vez pertencente ao distrito do Porto, enquadra-se numa zona com clima tipo Csb, clima temperado com Verão seco e suave (Figura 17).

2.4.1 Caracterização climatológica anual 2012

A caracterização climatológica anual de 2012 foi descrita com base no Boletim Climatológico Anual 2012 para Portugal Continental.

O ano 2012 caracterizou-se por uma situação de seca meteorológica, iniciada no fim de 2011 e que se manteve durante quase todo o ano de 2012. Esta situação de seca foi mais intensa no final do inverno e no início da primavera, apresentando quase todo o território nas classes de seca mais graves do índice PDSI, severa e extrema, em fevereiro e março.

2.4.1.1 Temperatura do ar

O valor da temperatura média anual em 2012 foi 15,21 °C, muito próximo do valor médio 1971-2000, com uma diferença de apenas +0,02 °C. O valor médio anual da temperatura máxima foi superior ao valor normal numa diferença de +0,67 °C e o valor médio anual da temperatura mínima foi inferior em -0,63 °C (Figura 18).

Em 2012 registou-se a ocorrência de 4 ondas de calor, em março, maio e setembro. Ocorreu ainda uma onda de frio no mês de fevereiro.

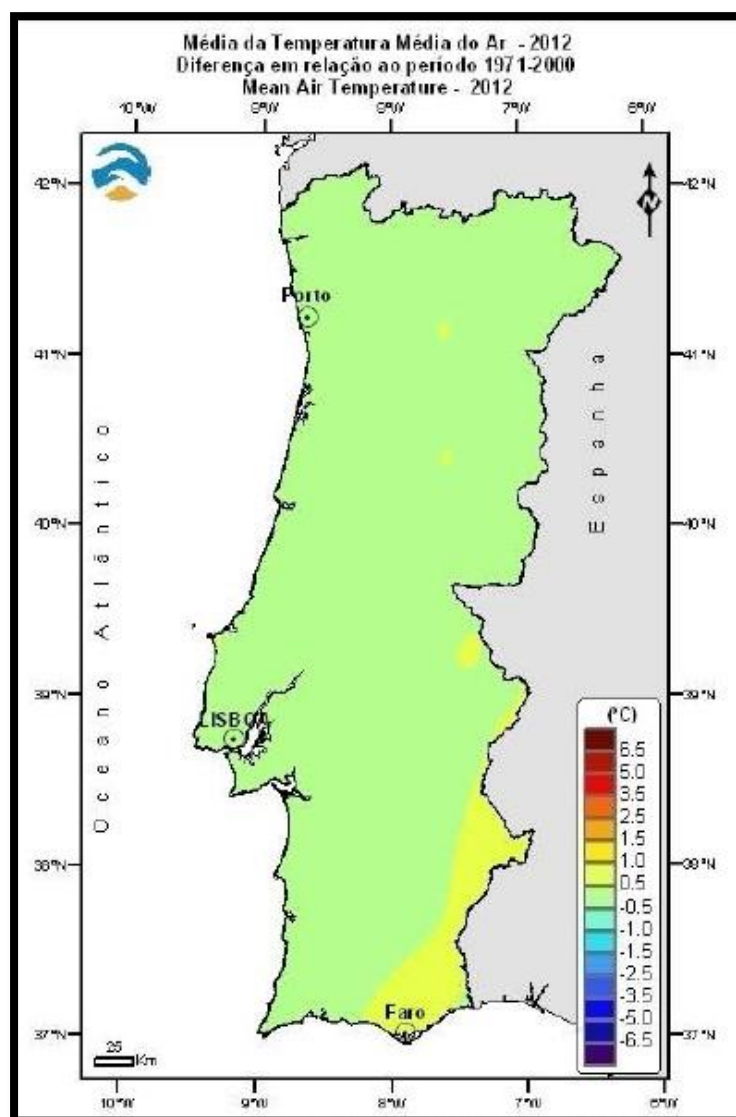


Figura 18. Temperatura média do ar 2012 (IPMA)

2.4.1.2 Precipitação total

O valor de precipitação total anual foi de 636 mm em 2012, correspondendo a uma variação em relação ao valor normal 1971-2000, de -246,1 mm (Figura 19). Assim, o ano 2012 classifica-se como um ano seco, correspondendo ao 8º ano mais seco dos últimos 82 anos.

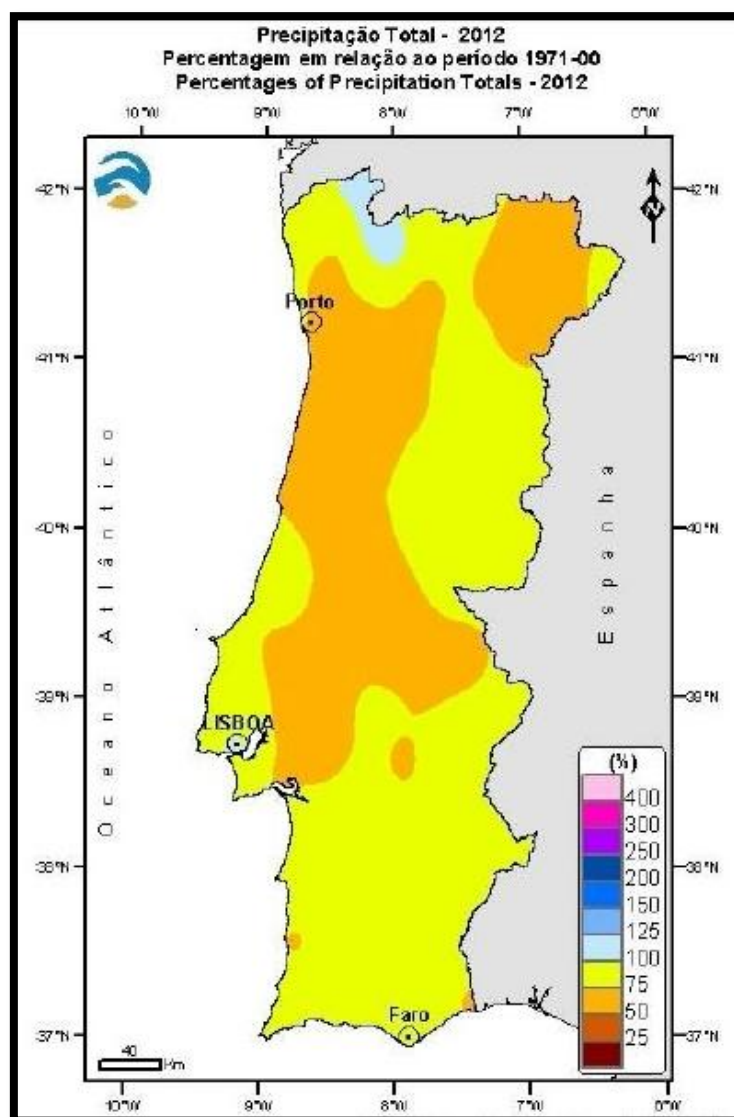


Figura 19. Precipitação total 2012 (IPMA)

2.4.2 Caracterização climatológica outubro/novembro 2012

A Amostragem 1 foi realizada em novembro, mas uma vez que a recolha ocorreu no início do mês, dia 5, é importante perceber a climatologia do mês anterior.

2.4.2.1 Temperatura do ar

O mês de outubro apresentou uma média de temperatura do ar próxima do valor normal (1971-2000) em quase todo o Continente, com uma diferença de $-0,02$ °C. A média da temperatura máxima do ar foi ligeiramente superior ao valor normal, em $+0,10$ °C e o valor mínimo foi inferior em $-0,13$ °C.

Os valores médios da temperatura máxima do ar variaram entre 13,34 °C nas Penhas Douradas e 24,82 °C em Amareleja. Os valores médios da temperatura mínima tiveram uma variação entre 5,58 °C em Vinhais e 15,55 °C em Faro.

Na Estação Porto/Pedras Rubras (a mais próxima do local estudado) a temperatura máxima registada foi 25,6 °C, no dia 24. A temperatura mínima foi 7,0 °C no dia 31.

Novembro apresentou valores médios das temperaturas máxima, média e mínima, inferiores aos valores normais (1971-2000) em, respetivamente, -1,12 °C, -0,84 °C e -0,56 °C (Figura 20).

Os valores médios mensais da temperatura máxima variaram entre 7,17 °C, nas Penhas Douradas e 19,44 °C, em Loulé. Os valores médios mensais da temperatura mínima tiveram uma variação entre 1,90 °C, em Penhas Douradas, e 12,59 °C, em Faro.

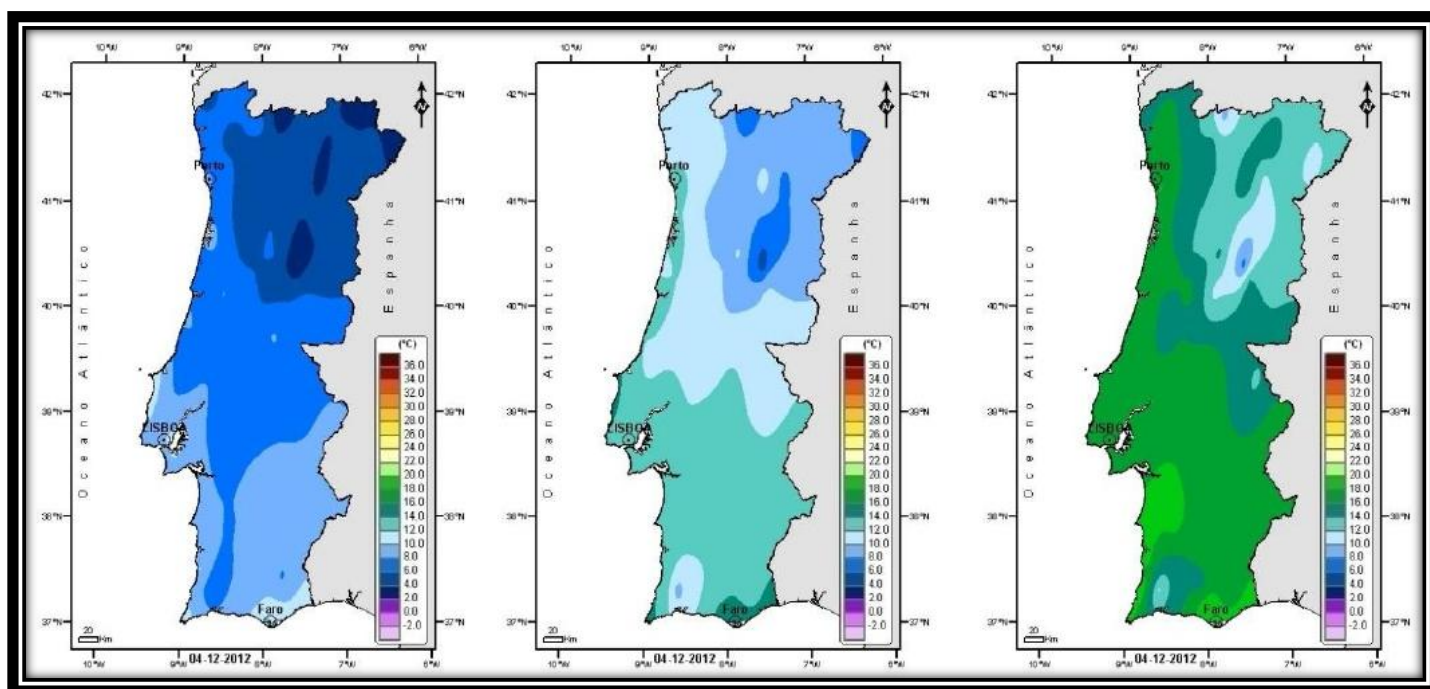


Figura 20. Média das temperaturas mínima, média e máxima, novembro 2012 (IPMA)

Na Estação Pedras Rubras (Porto), a temperatura máxima ocorrida em novembro foi de 22,1 °C, no dia 16. Registou-se uma temperatura mínima de 2,2 °C no dia 28.

2.4.2.2 Precipitação

O mês de outubro apresentou um valor médio da quantidade de precipitação de 103,7 mm, em Portugal Continental. Este valor foi superior ao normal 98,2 mm.

O mês foi classificado de normal a chuvoso em todo o território, assistindo-se ao desagravamento da seca meteorológica, terminando em grande parte do Noroeste territorial, zona interior entre Viseu e Castelo Branco e zona Oeste. No final do mês observa-se 6% do território em seca moderada, 74% em seca fraca, 18% em situação normal e 2% em chuva fraca.

Os valores mensais da quantidade de precipitação variaram entre 52,1 mm em Mirandela e 190,0 mm em Penhas Douradas. A precipitação máxima registada na Estação Porto/Pedras Rubras foi 30,1 mm, no dia 18 de outubro.

O valor médio da quantidade de precipitação em novembro foi 143,0 mm, superior ao valor normal 109,4 mm (Figura 21). Este mês foi considerado chuvoso, muito chuvoso e até extremamente chuvoso (em Beja). A exceção foi a zona do Norte, onde o mês foi normal a seco.

Findou-se assim a situação de seca meteorológica em quase toda a região Centro e Sul, mantendo-se nalguns locais da Região Norte e ainda em Coimbra, onde se verificou seca fraca. No final do mês de novembro 14% do território estava em seca fraca, 20% na situação normal, 58% em chuva fraca e 8% em chuva moderada.

Os valores mensais da quantidade de precipitação variaram entre 45,4 mm em Mirandela e 276,3 mm, nas Penhas Douradas. No Porto, a estação Pedras Rubras registou no mês de novembro um valor de precipitação máxima de 11,4 mm, no dia 3.

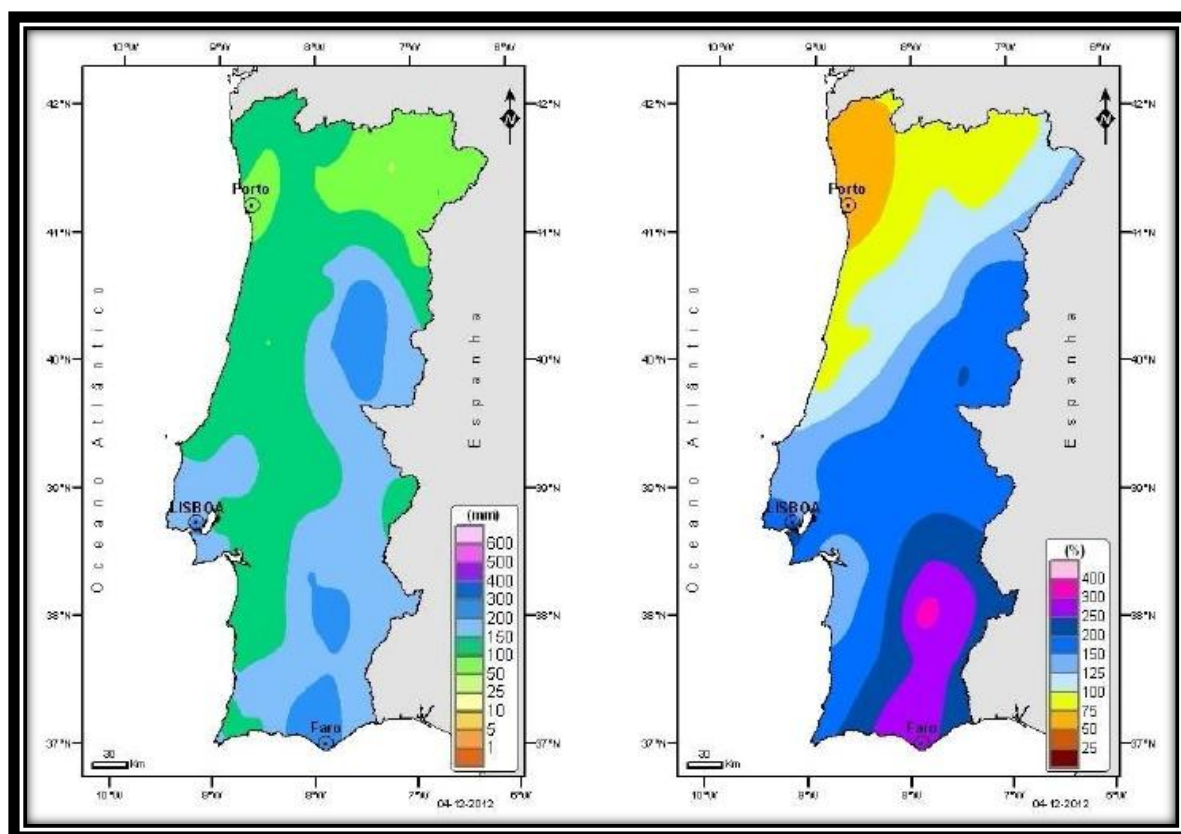


Figura 21. Precipitação total, novembro 2012 (esq.) e percentagem em relação ao período 1971-2000 (dir.) (IPMA)

2.4.3 Caracterização climatológica janeiro/fevereiro 2013

O mês de janeiro corresponde ao mês anterior à Amostragem 2, que ocorreu no dia 14 de fevereiro. Os valores médios da quantidade de precipitação e da temperatura média apresentaram-se inferiores aos valores normais 1971-2000.

2.4.3.1 Temperatura do ar

O valor médio da temperatura média de janeiro foi 9,56 °C, superior ao valor normal com uma diferença de +0,75 °C.

A temperatura média do ar variou entre 3,65 °C em Penhas Douradas e 13,78 °C em Sta. Cruz Aeródromo. No Porto, a estação registou uma média da temperatura mínima de 7,4 °C e da máxima de 14,0°C. A temperatura mínima registada foi de 3,2°C e a máxima de 17,2 °C.

Em fevereiro, o valor da temperatura média foi de 8,85 °C, sendo inferior ao valor normal em 1,22 °C. Os valores médios das temperaturas mínima e máxima foram também inferiores aos normais, em -1,53 °C e -0,92 °C, respetivamente. A temperatura média do ar variou entre 2,2 °C nas Penhas Douradas e 12,1 °C, em Faro (Figura 23).

No Porto as médias das temperaturas mínima e máxima foram 5,5 e 9,4 °C, respetivamente. Registou-se uma temperatura mínima de -0,2 °C e máxima de 16,4 °C.

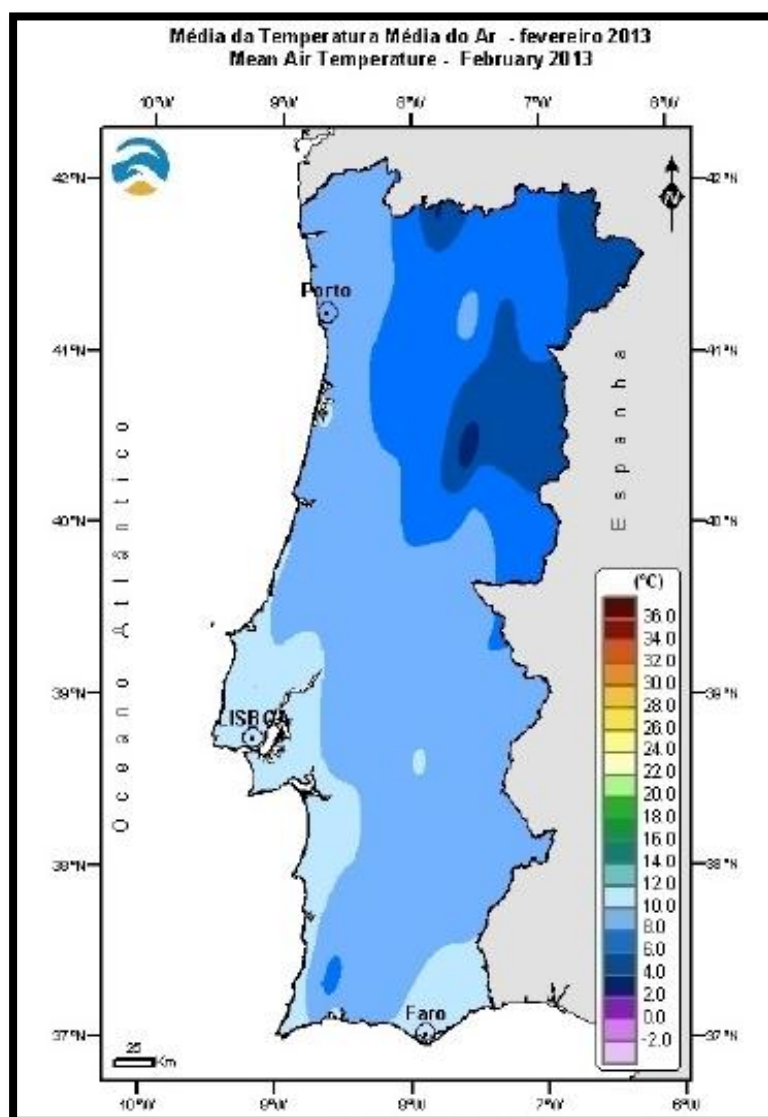


Figura 22. Temperatura média do ar, fevereiro 2013 (IPMA)

Entre os dias 24 e 28 de fevereiro ocorreu tempo frio no Continente, com descida acentuada da temperatura do ar, registando-se temperaturas mínimas inferiores a 0°C, em locais do Norte e Centro. Este fenómeno foi originado pela ação

conjunta de um anticiclone de bloqueio localizado sobre as Ilhas Britânicas, estendido em crista pelo Atlântico nordeste e uma vasta região depressionária centrada no Mediterrâneo Ocidental. Neste período ocorreu uma onda de frio em Alcobaça, Mértola e Alcácer do Sal.

Ocorreu forte queda de neve nas regiões Norte e Centro em cotas superiores a 300/400 metros. Esta ocorrência resultou de uma massa de ar pós frontal frio e do cavamento de um núcleo de baixas pressões na Península Ibérica.

2.4.3.2 Precipitação

O mês de janeiro teve um valor médio de precipitação de 146,7 mm, correspondendo a +29,4 mm em relação ao valor normal. Janeiro classificou-se como mês normal a chuvoso em quase todo o território exceto no sotavaneto Algarvio, onde foi seco.

A zona noroeste (Norte, Centro e Ato Alentejo) apresentou os valores mensais mais elevados e a região sul (particularmente o sotavento Algarvio) os mais baixos. O valor médio de precipitação variou entre 19,0 mm, em Vila Real de Santo António e 460,2 mm, em Vila Nova de Cerveira.

Na tarde do dia 18, e na noite e manhã de dia 19 ocorreu precipitação contínua por vezes forte, especialmente no Minho e Douro Litoral. Ocorreu também forte queda de neve na Serra da Estrela. Durante o mês de janeiro o Porto registou uma precipitação total de 216,0 mm.

No mês de fevereiro a precipitação apresentou um valor médio de 63,7 mm. Este valor diferiu do valor normal 1971-2000 em -36,4 mm. Fevereiro foi classificado como um mês muito seco a seco em todo o território.

A precipitação teve valores de totais mensais a variar entre 21,5 mm em Évora/Cidade e 136,9 mm, em Vila Nova de Cerveira (Figura 23). A Estação Porto/Pedras Rubras registou uma precipitação total de 84,4 mm.

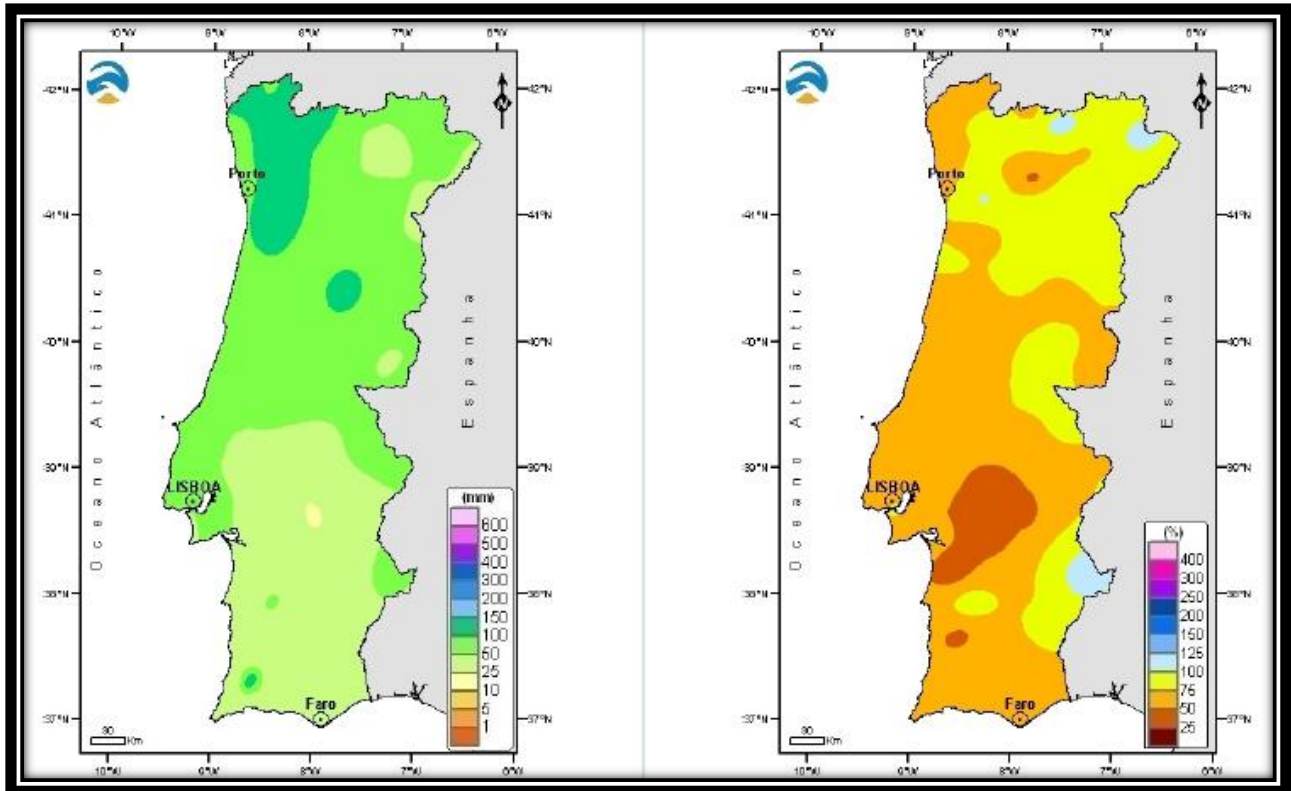


Figura 23. Precipitação total, fevereiro 2013 e percentagem em relação ao período 1971-2000 (IPMA)

3.METODOLOGIA

3.METODOLOGIA

3.1 Amostras

Os pontos de amostragem determinados neste trabalho localizam-se nas imediações de duas galerias de mina (Figura 24). Uma das galerias está ativada e outra desativada. Na distribuição espacial das amostras teve-se em consideração a sua distância às fontes de contaminação. Recolheram-se amostras contaminadas, provenientes da drenagem ativa da mina e amostras não contaminadas, que funcionaram como controlo.

O esquema da Figura 25 pretende demonstrar de forma simplificada a localização dos pontos de amostragem das águas. Há que dar atenção à posição de cada ponto em relação ao Ribeiro da Murta, já que as amostras provêm de pequenos cursos de água que nele desaguam. Isto significa que o estado destas amostras vai ter um impacto direto no Ribeiro da Murta, que afluí depois ao Rio Ferreira.

A amostra A foi recolhida exatamente na saída da Galeria 1, ainda ativa. A amostra B refere-se a um pequeno curso de água, designado por Galeria 2, mas que se pensa resultar de outra saída da Galeria 1. As Amostras A e B representam as águas que afluem ao Ribeiro da Murta alterando a qualidade da água.

A amostra C refere-se a um ponto localizado no Ribeiro da Murta, a montante da contaminação, e portanto antes do Ribeiro receber qualquer efluente da mina. Este ponto funciona como um controlo para ser possível comparar o estado do Ribeiro da Murta antes e depois da fonte de contaminação.

A jusante da contaminação surge a amostra D. Neste caso o Ribeiro da Murta apresenta já características resultantes do efluente mineiro, como a cor alaranjada.

Recolheu-se uma quinta amostra, do outro lado da Serra, a uma distância considerável das galerias da mina e da contaminação. A amostra E constitui outro ponto de controlo.

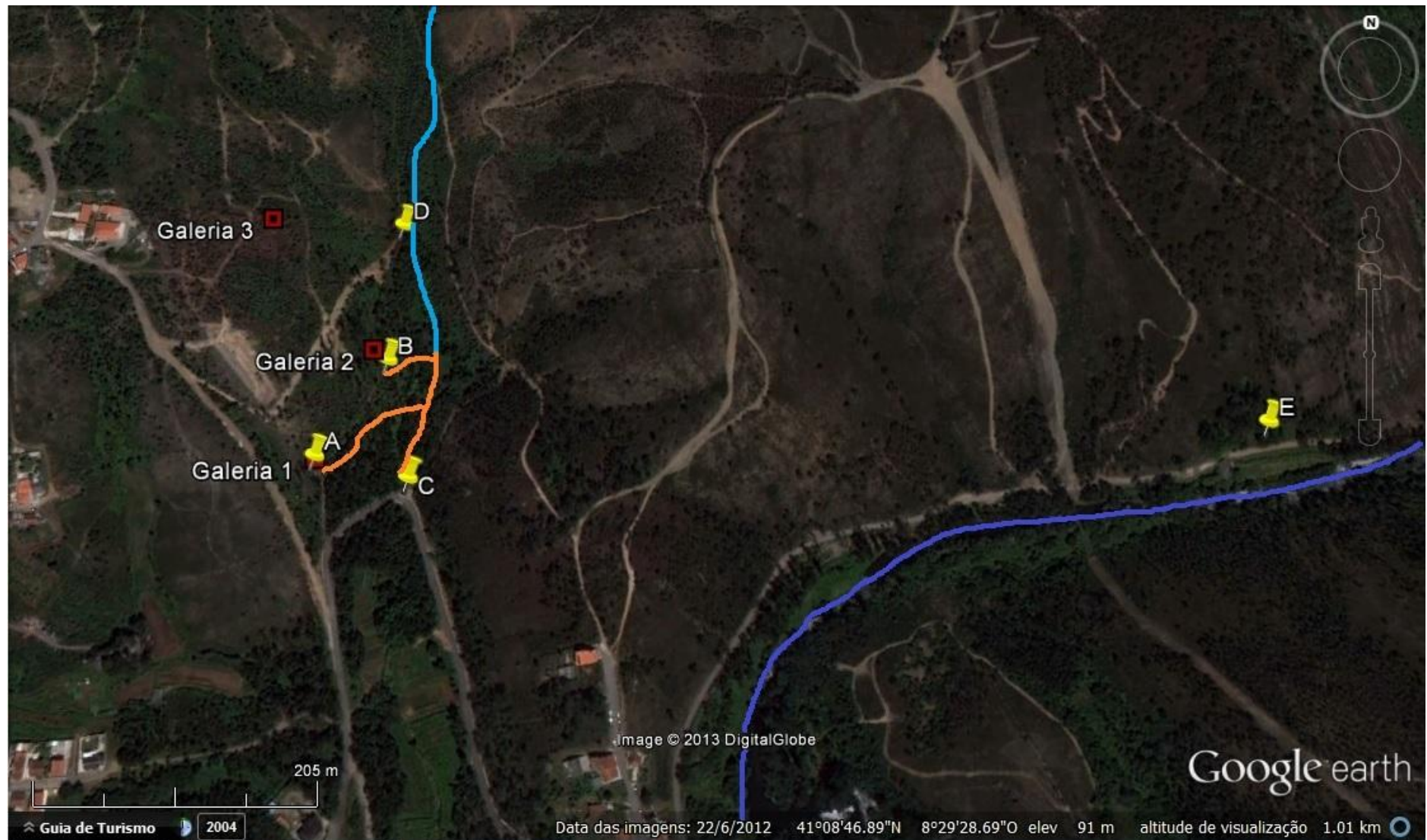


Figura 24. Pontos de Amostragem e Galerias de Mina da área de estudo

Legenda: ■ Rio Ferreira ■ Ribeiro da Murta (não contaminado) ■ Ribeiro da Murta (contaminado) e linhas de água das galerias

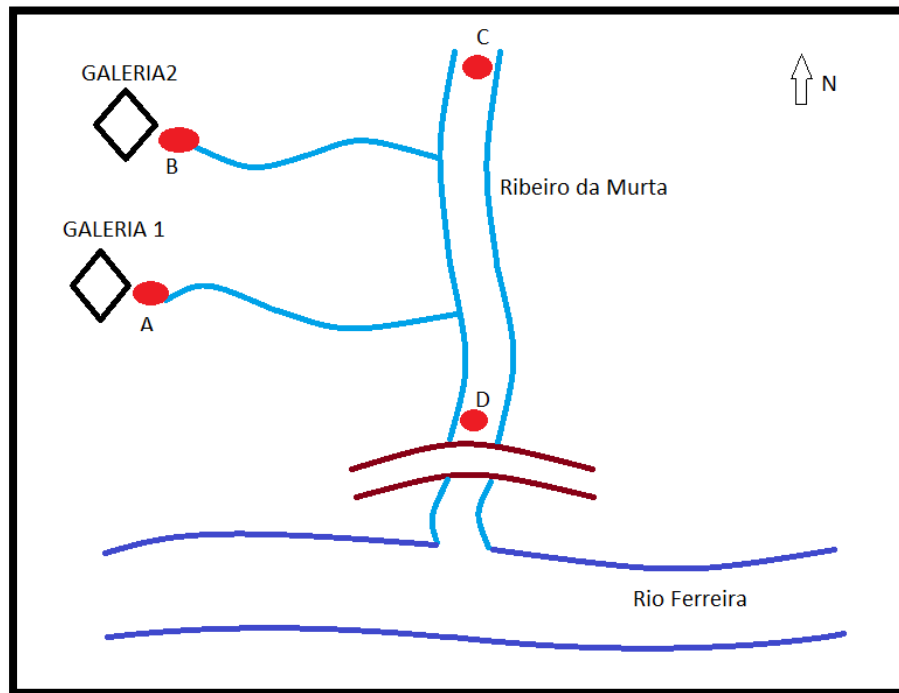


Figura 25. Esquema representativo da localização dos pontos de amostragem das águas

De seguida apresenta-se uma pequena descrição de cada uma das galerias de mina e dos pontos de onde as amostras de água foram recolhidas.

Galeria 1

Esta galeria encontra-se ainda ativa, com drenagem de água, a um caudal aparentemente constante durante todo o ano. A água deverá circular no interior dos antigos canais da mina e não é proveniente da chuva. O leito do curso de água apresenta cor ferruginosa.

A Galeria 1 encontra-se atualmente inacessível devido ao desabamento das rochas no local da entrada (Figura 26).



Figura 26. Aspeto geral da Galeria 1

Galeria 2

A Galeria 2 corresponde provavelmente a outra saída da Galeria 1. É um curso de água corrente que apresenta também a cor ferruginosa (Figura 27). De referir a presença de filamentos brancos, característicos de águas termais.



Figura 27. Aspeto geral da Galeria 2

Galeria 3

A Galeria 3 encontra-se numa zona a montante da contaminação, a uma cota mais elevada. Neste momento não se verifica drenagem de água. Esta galeria enquadra-se numa área que ardeu. Não há acesso possível ao interior da mina nesta galeria (Figura 28).



Figura 28. Aspeto geral da Galeria 3

Amostra A

Coordenadas GPS: N 41°8'45,6" / W 8°29'42,7"

A Amostra A foi recolhida diretamente do curso de água proveniente da Galeria 1, num ponto imediatamente à saída (Figura 29). O leito do canal de água apresenta uma cor ferruginosa, sendo essa uma característica importante desta amostra.



Figura 29. Ponto de recolha da Amostra A

Amostra B

Coordenadas GPS: N 41°8'49,6" / W 8°29'41,6"

A Amostra B foi recolhida na zona da Galeria 2. No momento das amostragens verificou-se no curso de água a presença de filamentos brancos, já referidos. Esta amostra apresentava a coloração ferruginosa, visualizada também no leito (Figura 30).



Figura 30. Ponto de recolha da Amostra B

Amostra C

Coordenadas GPS: N 41°8'45,1" / W 8°29'39,4"

A Amostra C foi selecionada para funcionar como controlo. Este ponto localiza-se no Ribeiro da Murta, a montante da Galeria 1 e portanto antes de sofrer a influência da contaminação (Figura 31).



Figura 31. Ponto de recolha da Amostra C

Amostra D

Coordenadas GPS: N 41°8'52,5" / W 8°29'40,9"

A amostra D também foi recolhida no Ribeiro da Murta, localizada numa zona a jusante da contaminação. A água apresenta uma cor ferruginosa (Figura 32).

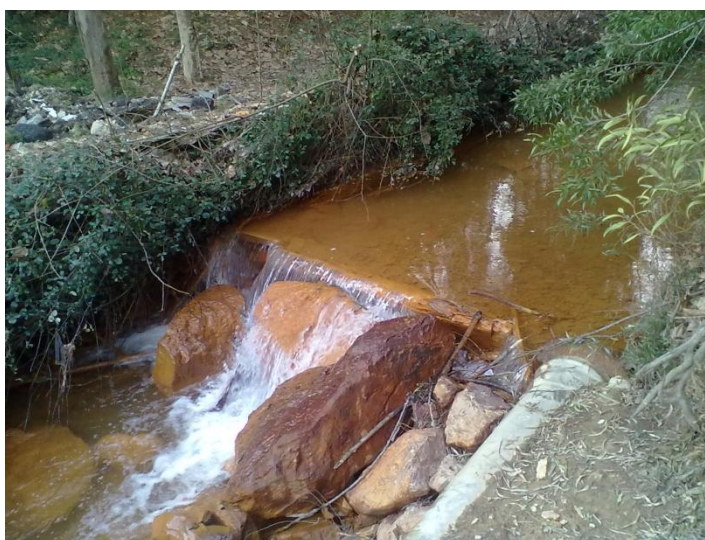


Figura 32. Ponto de recolha da Amostra D

Amostra E

Coordenadas GPS: N 41°8'47,3" / W 8°29'9,8"

A Amostra E foi recolhida numa zona distante da contaminação, do outro lado da encosta, na margem direita do Rio Ferreira. Está localizada numa área com uma litologia diferente. É um reservatório, com presença de vegetação (Figura 33).



Figura 33. Ponto de recolha da Amostra E

3.1.1 Recolha das amostras

A Amostragem 1 ocorreu a 14 de novembro de 2012 e a Amostragem 2 no dia 5 de fevereiro de 2013.

As amostras de água foram recolhidas com um jarro de plástico, previamente lavado e passado pela própria amostra (Figura 34A). Realizou-se a medição dos parâmetros pH, condutividade elétrica e temperatura das amostras na porção de água no jarro (Figura 34B). Na medição do pH, o eletrodo portátil utilizado foi calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7.

A amostra foi depois vertida para um frasco de plástico devidamente lavado, onde ficou armazenada até às análises em laboratório e durante todo o tempo de trabalho laboratorial (Figura 34C).

A análise das amostras foi efetuada no dia a seguir à recolha das amostras de água.



Figura 34. Recolha das amostras com jarro plástico (A), medição de parâmetros (B) e transferência para frasco plástico (C)

3.2 pH, Condutividade elétrica e temperatura

pH

O pH foi medido no laboratório, o mais rapidamente possível após a recolha das amostras. O aparelho utilizado foi um potenciómetro pH Meter GLP22, “Crison”.

Colocaram-se porções iguais de cada amostra em gobelés de vidro. Realizou-se uma primeira medição de todas as amostras e depois repetiu-se o processo, imediatamente a seguir. Calculou-se o valor médio de pH para cada amostra.



Figura 35. Medição de pH em laboratório

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das amostras foi medida em laboratório, o mais rapidamente possível após a recolha. Na medição da condutividade elétrica utilizou-se um condutivímetro Basic 30, da marca “Crison”.

Colocou-se uma porção de cada amostra em gobelés de vidro. Realizou-se uma primeira medição para todas as amostras. Imediatamente de seguida fez-se uma segunda medição. Calculou-se o valor médio de condutividade elétrica para cada amostra de água.

Os valores de condutividade elétrica foram sujeitos a uma correção. Teoricamente define-se que os valores de condutividade elétrica de uma solução de cloreto de potássio, a 18°C, para duas soluções de concentração (c) definida, são os da Tabela 4.

Tabela 4. Condutividade elétrica para uma solução KCl

Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	
c = 0,01 mol/dm³	c = 0,001 mol/dm³
1220	127

Preparou-se uma solução padrão de cloreto de potássio com concentração 0,01 mol/dm³, a partir de uma solução padrão KCl “Sigma Aldrich”. Experimentalmente obtiveram-se para esta solução, condutividades elétricas de 1072 e 1063 $\mu\text{S/cm}$, na Amostragem 1, e de 1024 $\mu\text{S/cm}$, na Amostragem 2.

A partir desta informação dividiu-se o valor teórico pelo experimental, e multiplicou-se esta constante por cada valor de condutividade elétrica determinado para as amostras.

Temperatura

A temperatura das amostras de água foi também medida e registada. Utilizou-se o aparelho portátil Hanna 99130.

A medição da temperatura das amostras de água foi realizada no campo, no momento da amostragem. Em cada ponto de amostragem a água foi recolhida com um jarro plástico, e foi nessa porção de água que se procedeu à medição da temperatura (Figura 36).



Figura 36. Medição da temperatura das amostras de água, no campo

3.3 Catiões metálicos

3.3.1 Soluções padrão utilizadas

Sabendo da proporcionalidade entre a absorvância obtida através de Espectroscopia de Absorção Atômica, EAA, e a concentração de cada cátion metálico em estudo, traçaram-se retas de calibração para cada cátion metálico. Assim, foi necessário preparar soluções padrão para cada um dos catiões metálicos.

Prepararam-se as soluções padrão para todos os catiões de interesse de estudo, a partir de Soluções Padrão iniciais. Calcularam-se os volumes necessários para preparar cada solução padrão dos catiões, tendo em conta as concentrações desejadas.

Soluções padrão de cádmio

As soluções padrão de cádmio foram preparadas em laboratório a partir de uma Solução Padrão de Cádmio “Reagecon” 1000 mg/L. Prepararam-se em balões volumétricos de 50,00 mL 6 soluções padrão com concentrações 0,1000; 0,2000; 0,4000; 0,6000; 0,8000 e 1,000 mg/L. A solução foi homogeneizada após perfazer o volume.

Soluções padrão de chumbo

Prepararam-se as soluções padrão de chumbo a partir de uma Solução Padrão de Chumbo “Merck” 1000 ± 2 mg/L. As 8 soluções padrão de chumbo preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL tinham concentrações de 0,2500; 0,5000; 1,000; 1,500; 2,000; 3,000; 4,000 e 5,000 mg/L. Perfizeram-se os volumes dos balões volumétricos com água desionizada e homogeneizaram-se as soluções.

Soluções padrão de cobre

Utilizando uma Solução Padrão de Cobre “Fluka” 998 ± 4 mg/L foram preparadas as soluções padrão de cobre em balões volumétricos de 50,00 mL. Prepararam-se as 5 soluções padrão de cobre com concentrações 0,2000; 0,4000; 0,6000; 0,8000 e 1,000 mg/L. Utilizou-se água desionizada para perfazer o volume dos balões e homogeneizou-se a solução.

Soluções padrão de crómio

Na preparação das soluções padrão de crómio foi utilizada uma Solução Padrão de Crómio “Reagecon” 1000 mg/L. As 8 soluções padrão de crómio tinham concentrações de 0,1000; 0,2500; 0,5000; 1,000; 1,500; 2,000; 3,000 e 4,000 mg/L e foram preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL. Perfez-se o volume de cada balão volumétrico com água desionizada e homogeneizou-se a solução.

Soluções padrão de ferro

As soluções padrão de ferro foram preparadas utilizando uma Solução Padrão de Ferro “Fluka” 10,00 g/L. Em balões volumétricos de 50,00 mL prepararam-se 9 soluções padrão de ferro com concentração de 0,5000; 1,000; 2,000; 4,000; 6,000; 10,00; 20,00; 30,00 e 40,00 mg/L. O volume foi perfeito com água desionizada e a solução homogeneizada.

Soluções padrão de manganês

Na preparação das soluções padrão de manganês partiu-se de uma Solução Padrão de Manganês “Merck” 1000 ± 2 mg/L. As 7 soluções padrão de manganês preparadas tinham concentrações 0,5000; 1,000; 1,500; 2,000; 3,000; 4,000 e 5,000 mg/L e foram preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL. Perfizeram-se os volumes dos balões volumétricos com água desionizada e homogeneizaram-se as soluções.

Soluções padrão de zinco

As soluções padrão de zinco foram preparadas a partir de uma Solução Padrão de Zinco “Reagecon” 1000 mg/L. Utilizaram-se balões volumétricos de 50,00 mL na preparação das 5 soluções padrão de concentrações de 0,1000; 0,2000; 0,4000; 0,7000 e 1,000 mg/L. O volume foi perfeito com água desionizada e as soluções foram homogeneizadas.

3.3.2 Instrumentação

A técnica de análise utilizada foi a Espectroscopia de Absorção Atômica. A técnica de EAA baseia-se num processo de atomização, no qual um analito é convertido num átomo gasoso livre. Os dois métodos de atomização existentes são a atomização por chama e a atomização eletrotérmica. Neste trabalho utilizou-se o método de atomização por chama.

De forma resumida, a atomização por chama consiste em fazer passar a amostra aquosa por um capilar muito fino imerso na amostra, através de um fluxo de ar comprimido. A amostra sai do nebulizador e atinge uma esfera de vidro, transformando-se num aerossol fino na câmara de spray. Este aerossol é conduzido desta câmara para o queimador, pelo gás de combustão, neste caso, o acetileno. No queimador a energia térmica da chama dissolve o aerossol num aerossol seco de pequenas partículas sólidas. A chama volatiliza estas partículas produzindo um vapor constituído por espécies iónicas, espécies moleculares e átomos livres (Harvey, 2000).

O feixe de luz emitido pela lâmpada de cátodo oco do elemento atravessa o vapor e quantifica as partículas que absorvem no comprimento de onda correspondente. A absorvância vai então ser proporcional à concentração do ião presente na amostra analisada.

O aparelho analítico utilizado nas medições por EAA foi o A Analyst 200 Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer Instruments (Figura 37). Utilizaram-se as lâmpadas de cátodo oco para ferro, zinco, cádmio, chumbo. Para o estudo do crómio e do manganês o espectrómetro utilizado foi o PU 9200X Atomic Absorption Spectrometer, Philips.

Durante a análise foram medidas, em primeiro lugar, as absorvâncias das soluções padrões do catião metálico a estudar, começando pela solução padrão de concentração mais baixa, e só depois se realizou a análise das amostras.



Figura 37. Representação fotográfica do Espectrómetro de Absorção Atómica

3.3.3 Retas de Calibração

Numa primeira abordagem foram preparadas soluções padrão dos diferentes cátions metálicos com concentrações 1,000; 2,000; 3,000 e 4,000 mg/L e traçadas as respetivas retas de calibração. A análise das amostras de água demonstrou diferentes teores dos cátions de metais. Assim foi necessário adaptar a gama de concentrações das soluções padrão de cada cátion metálico a utilizar no estudo.

Os cálculos dos desvios padrão do declive, da ordenada na origem e da regressão linear, assim como os limites de deteção e quantificação foram realizados como descrito em Miller e Miller, 2005.

3.3.3.1 Reta de Calibração do ferro

Prepararam-se 9 soluções padrão de ferro no intervalo de concentrações entre 0,5000 e 40,00 mg/L. Foi realizada a análise com Espectroscopia de Absorção Atómica e para cada solução padrão de ferro obteve-se o respetivo valor de absorvância (Tabela 5).

Tabela 5. Valores de absorvância das soluções padrão de ferro

Concentração da solução padrão de ferro	Absorvância
0,5000 mg/L	0,009
1,000 mg/L	0,022
2,000 mg/L	0,035
4,000 mg/L	0,075
6,000 mg/L	0,107
10,00 mg/L	0,180
20,00 mg/L	0,296
30,00 mg/L	0,422
40,00 mg/L	0,545

Através da observação dos resultados obtidos com as soluções padrão de ferro, e para manter a linearidade das retas, decidiu-se que a melhor opção seria definir duas retas de calibração para o ferro. A primeira foi definida com os valores de concentração mais elevados e a segunda com valores de concentração mais baixos. Os respetivos gráficos são apresentados de seguida.

Concentrações elevadas

As 4 soluções padrão de ferro com concentração entre 10,00 e 40,00 mg/L, assim como as absorvâncias correspondentes, foram utilizadas para traçar a reta de calibração de ferro da Figura 38.

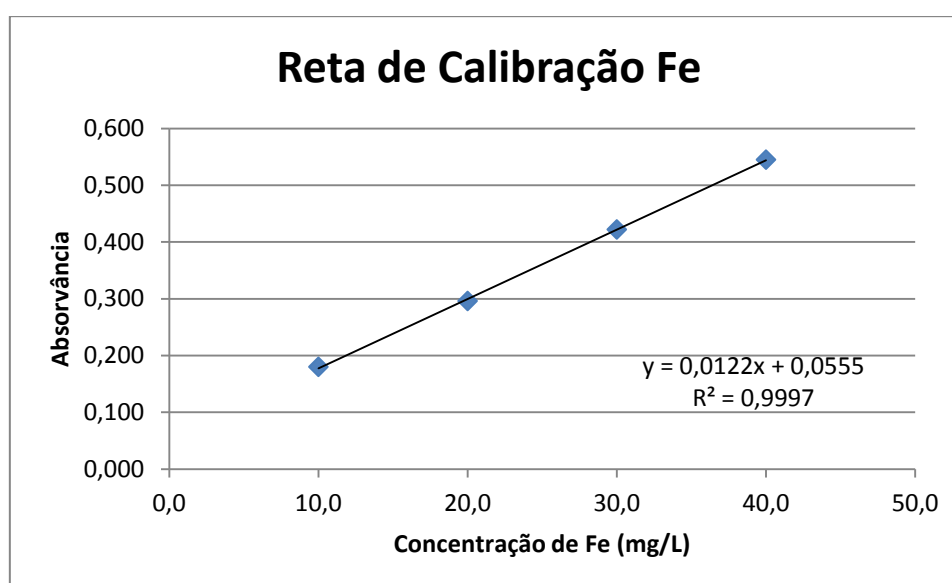


Figura 38. Reta de calibração do ferro (concentrações elevadas)

Os erros aleatórios do eixo dos y correspondem a um $S_{y/x}$ de 0,003(3). Os desvios padrão do declive e da ordenada na origem são 0,0001(5) e 0,002(7), respetivamente.

Concentrações baixas

A reta de calibração da Figura 39 foi construída com as absorvâncias das soluções padrão de ferro no intervalo entre 0,5000 e 6,000 mg/L, que constam na Tabela 6.

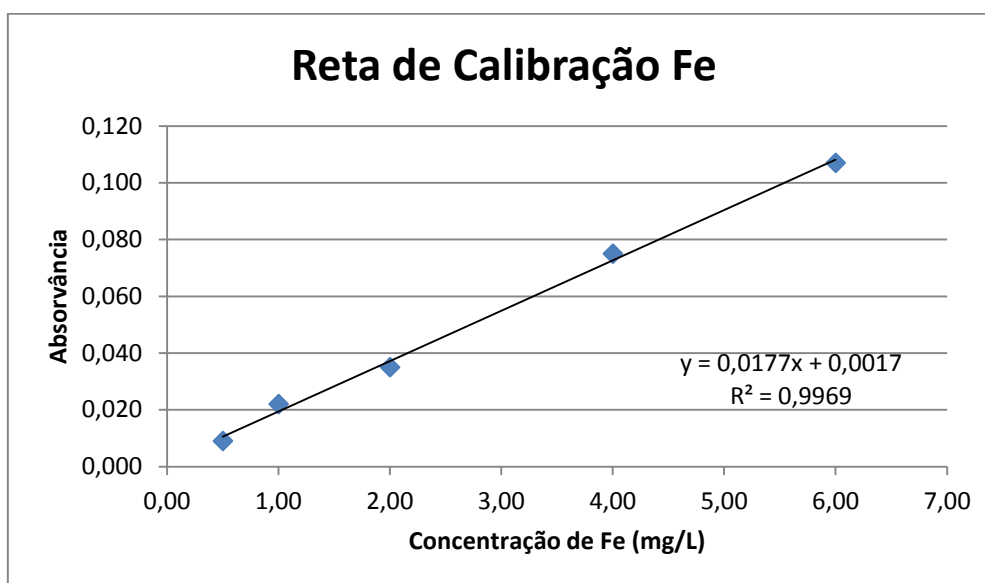


Figura 39. Reta de calibração do ferro (concentrações baixas)

O cálculo dos erros aleatórios dos valores de y, $S_{y/x}$, é igual a 0,002(7) para esta reta de calibração. O desvio padrão do declive, $S_{declive}$, é 0,0005(8), e o da ordenada na origem, S_{oo} , corresponde ao valor 0,001(5).

A reta de calibração do ferro (concentrações baixas) apresenta um limite de deteção de 0,010, expresso em absorvância e de 0,443 mg/L correspondente ao LD do método. O limite de quantificação expressa-se numa absorvância de 0,028. O método tem um valor de LQ igual a 1,48 mg/L.

3.3.3.2 Reta de Calibração do manganês

No estudo do catião manganês as soluções padrão preparadas encontravam-se no intervalo de concentrações entre 0,5000 e 5,000 mg/L. Mais uma vez temos valores de absorvância correspondentes a cada solução padrão de manganês preparada (Tabela 6).

Tabela 6. Valores de absorvância das soluções padrão de manganês

Concentração da solução padrão de manganês	Absorvância
0,5000 mg/L	0,074
1,000 mg/L	0,137
1,500 mg/L	0,200
2,000 mg/L	0,259
3,000 mg/L	0,376
4,000 mg/L	0,487
5,000 mg/L	0,574

A reta de calibração do manganês (Figura 40) foi traçada através da concentração (mg/L) de Mn de cada solução padrão de manganês e o respetivo valor de absorvância (Tabela 6).

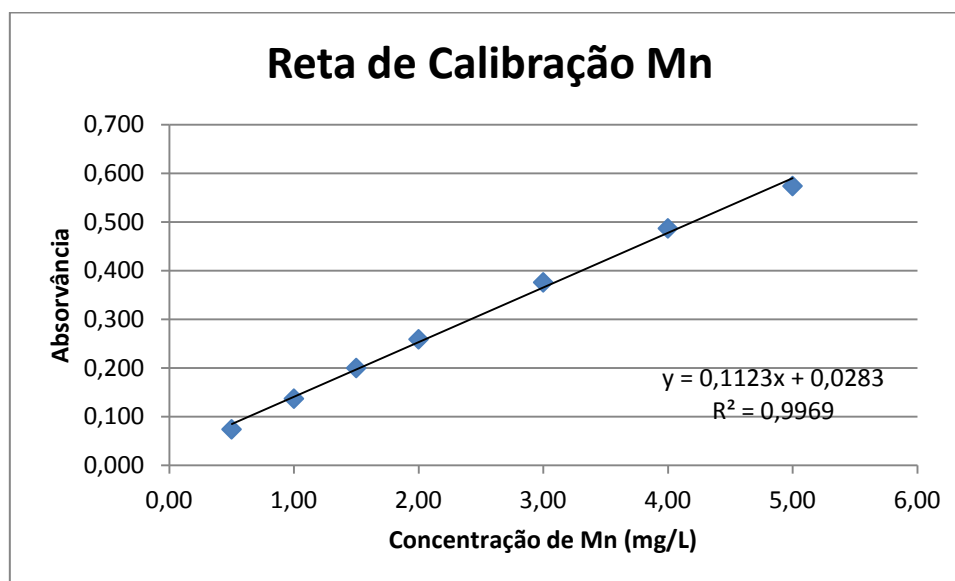


Figura 40. Reta de calibração do manganês

A reta de calibração do manganês apresenta um valor de $S_{y/x}$ igual a 0,01(2). O desvio padrão do declive é 0,004(2) e o da ordenada na origem é 0,01(1).

O valor do limite de deteção para o manganês é igual a uma absorvância de 0,062, que, em concentração, corresponde a 0,299 mg/L. O limite de quantificação do sinal é uma absorvância de 0,140. O LQ do método é 0,997 mg/L.

3.3.3.3 Reta de Calibração de zinco

A calibração para o zinco foi realizada através da preparação de 5 soluções padrão de zinco com concentrações entre 0,1000 e 1,000 mg/L. A reta de calibração do zinco (Figura 41) foi traçada utilizando o valor de absorvância existentes para cada solução padrão (Tabela 7).

Tabela 7. Valores de absorvância das soluções padrão de zinco

Concentração da solução padrão de zinco	Absorvância
0,1000 mg/L	0,014
0,2000 mg/L	0,025
0,4000 mg/L	0,047
0,7000 mg/L	0,081
1,000 mg/L	0,113

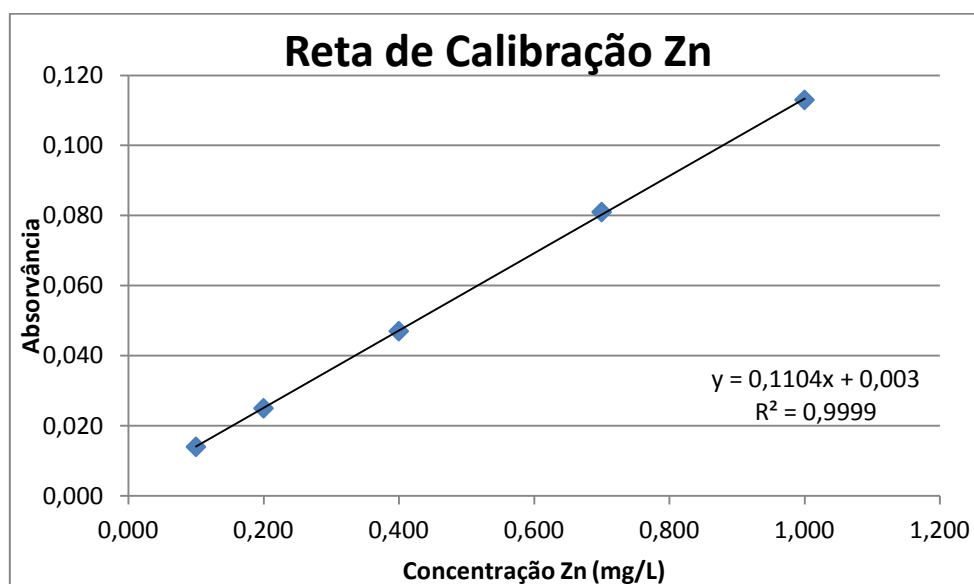


Figura 41. Reta de calibração do zinco

O valor de $S_{y/x}$ é 0,0004(9). O declive apresenta um desvio padrão de 0,0006(6). O desvio padrão da ordenada na origem é 0,0002(9).

O limite de deteção é um valor de absorvância de 0,005, que corresponde ao LD do método igual a 0,0133 mg/L. Quanto ao limite de quantificação do sinal, o valor de y é 0,008, que corresponde a uma concentração de 0,0441 mg/L.

3.3.3.4 Retas de Calibração de outros catiões metálicos

Cádmio

Na determinação do cádmio foram preparadas 6 soluções padrão de cádmio no intervalo entre 0,1000 e 1,000 mg/L. Da análise em Espectroscopia de Absorção Atómica resultou o valor de absorvância correspondente a cada solução padrão de cádmio analisada.

A reta de calibração do cádmio (Figura 42) foi traçada utilizando os valores de concentração das soluções padrão de cádmio e os valores de absorvância correspondentes.

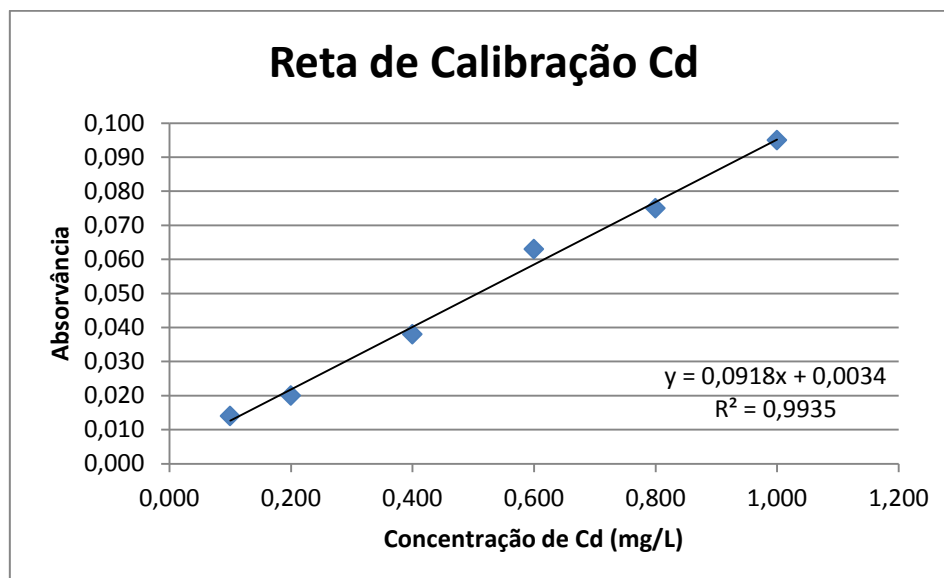


Figura 42. Reta de calibração do cádmio

Calculou-se um $S_{y/x}$ igual a 0,002(9). O declive apresenta um desvio padrão de 0,004(8) e a ordenada na origem apresenta um desvio padrão de 0,002(4).

Para o catião cádmio foi calculado um limite de deteção do sinal igual a 0,012, correspondente a uma concentração de 0,0946 mg/L. O limite de quantificação é uma absorvância de 0,032. O método tem um LQ de 0,315 mg/L.

Chumbo

As 8 soluções padrão de chumbo utilizadas tinham concentrações entre 0,2500 e 3,000 mg/L. A absorvância correspondente a cada solução padrão de chumbo, obtida experimentalmente, foi utilizada para traçar a reta de calibração.

Para se conseguir assegurar a linearidade da reta de calibração do chumbo, apenas os valores referentes às soluções padrão de chumbo entre 0,2500 e 3,000 mg/L foram utilizados na elaboração da reta de calibração (Figura 43).

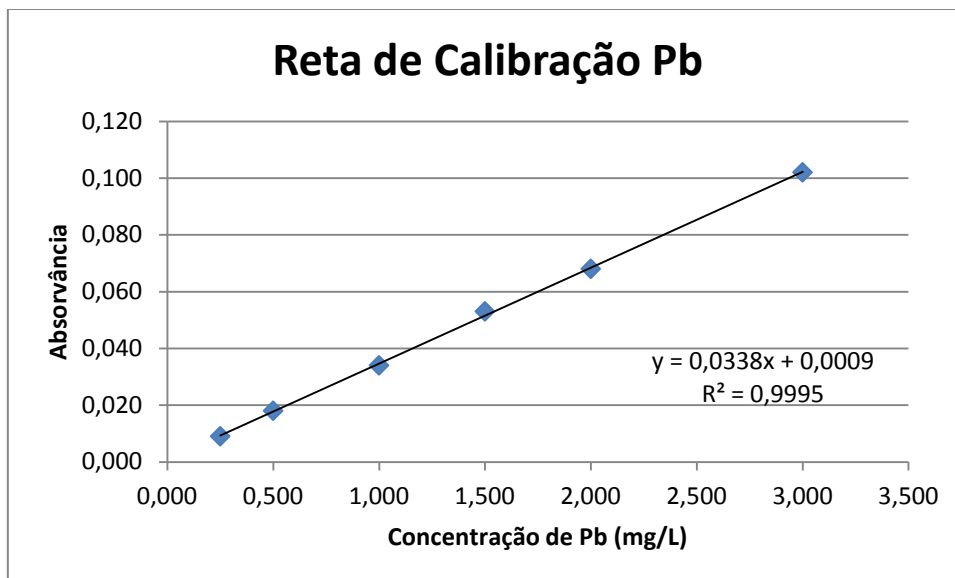


Figura 43. Reta de calibração do chumbo

O valor de $S_{y/x}$ para esta reta de calibração é 0,0008(6). O desvio padrão do declive, $S_{declive}$, é de 0,0005(4) e o da ordenada na origem, S_{oo} , é 0,0007(3).

A absorvância correspondente ao limite de deteção tem valor 0,004. O LD do método é 0,0761 mg/L. A quantificação tem um limite com absorvância igual a 0,010, correspondente a 0,254 mg/L.

Cobre

A reta de calibração de cobre (Figura 44) foi traçada tendo em conta os resultados obtidos para as 5 soluções padrão de cobre situadas no intervalo 0,2000 a 1,000 mg/L.

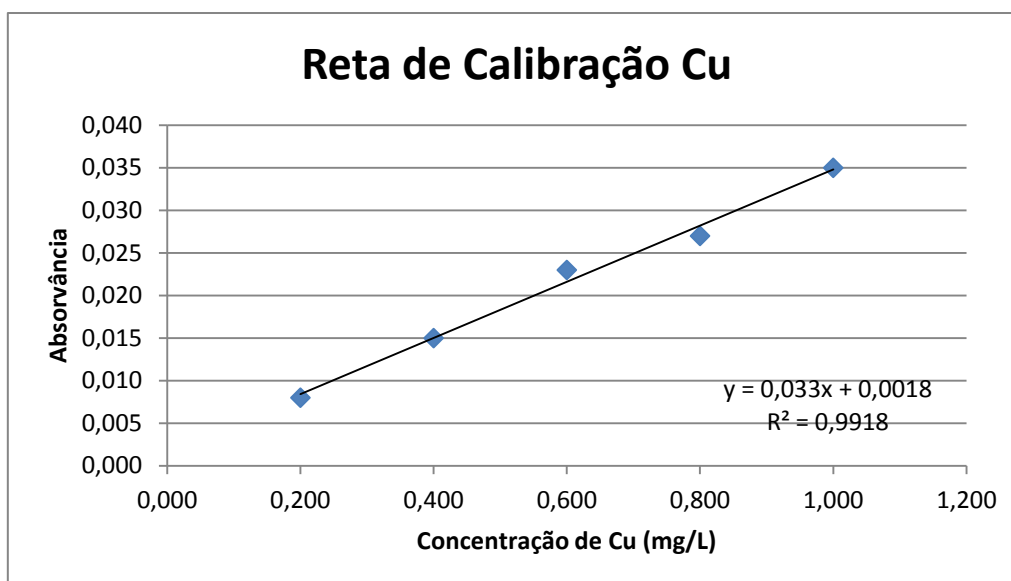


Figura 44. Reta de calibração do cobre

Os erros do eixo do y são representados por um S y/x igual a 0,001(1). Os desvios padrão do declive e da ordenada na origem têm, respetivamente, os valores 0,001(8) e 0,0008(6).

O limite de deteção calculado tem um valor y igual a 0,005, que corresponde a uma concentração de cobre de 0,0996 mg/L. O limite de quantificação tem um valor de absorvância de 0,013, que corresponde a um LQ do método de 0,332 mg/L.

Crómio

A Figura 45 apresenta a reta de calibração de crómio, traçada através da absorvância de cada uma das 8 soluções padrão preparadas com concentrações entre 0,1000 e 4,000 mg/L.

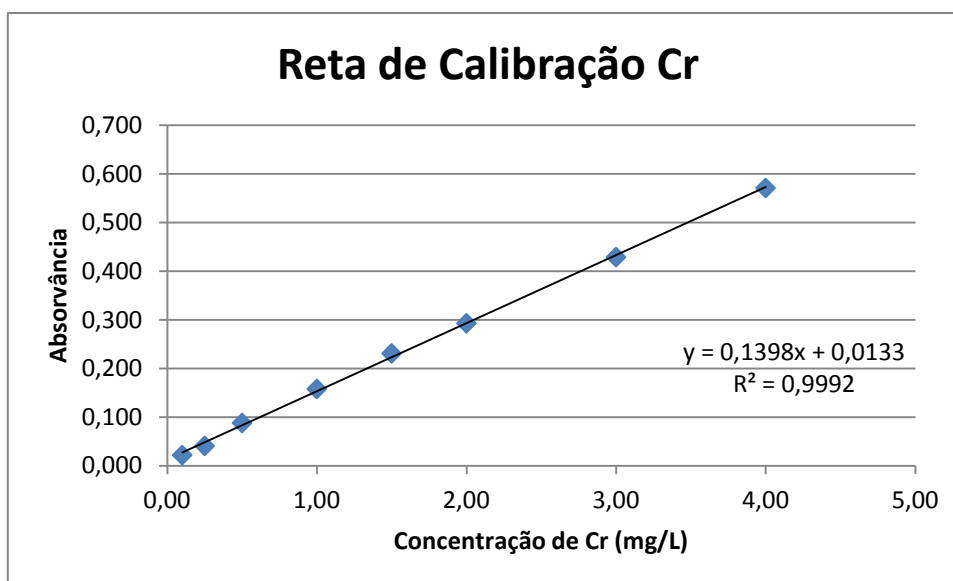


Figura 45. Reta de calibração do crómio

O cálculo dos erros presentes no eixo y resultou num valor S y/x de 0,005(9). Os valores de S declive e S oo são, respetivamente, 0,002(6) e 0,005(0).

O limite de deteção calculado tem um valor de absorvância de 0,031 e de concentração de 0,126 mg/L. O limite de quantificação é y igual a 0,072. O método tem um LQ de 0,421 mg/L de catião crómio.

3.3.4 Tratamento das amostras de água

As amostras de água apresentavam partículas sólidas em suspensão. No estudo dos catiões metálicos presentes nas amostras tornou-se necessária a solubilização dessas partículas, de forma a garantir que não se desprezavam os catiões metálicos presentes no precipitado. Os primeiros ensaios demonstraram que as concentrações de catiões metálicos na fração sobrenadante das amostras era praticamente desprezável, já que se encontrava abaixo do limite de deteção.

Assim, antes da análise das amostras, realizou-se um tratamento com ácido, descrito de seguida.

Realizaram-se ensaios nos quais se utilizaram dois volumes diferentes de ácido nítrico concentrado (5,000 e 10,00 mL). O objetivo foi avaliar se um aumento de volume de ácido utilizado resultaria um aumento da concentração encontrada, devido a uma maior solubilização do resíduo existente.

Foram medidos, rigorosamente, com pipeta volumétrica, 40,00 mL de cada amostra para balões volumétricos de 50,00 mL. Adicionaram-se 5,000 mL e 10,00 mL

de ácido nítrico 65 % a todas as amostras, conforme o ensaio em questão. O volume dos balões volumétricos foi perfeito com água desionizada.

Numa fase posterior realizou-se outro procedimento experimental, sempre na tentativa de conseguir solubilizar de forma mais eficaz o resíduo presente nas amostras. O procedimento em questão foi adaptado do procedimento experimental utilizado para extração de amostras de solo por agitação magnética e aquecimento (Radojevic e Bashkin, 1999).

Mediram-se 40,00 mL de cada amostra para gobelés. Adicionou-se a cada gobelé 30 mL de uma solução ácido nítrico, HNO_3 , 7 M, preparada a partir de uma solução padrão HNO_3 14 M, “Merck”. Os gobelés foram colocados numa placa de aquecimento a cerca de 300 °C e com agitação a 400 rpm.

Controlou-se a evaporação da solução e quando o volume estava em cerca de 30 mL fez-se nova adição de 10 mL de HNO_3 7 M. Deixou-se perder novamente volume até cerca de 20 mL e retirou-se da placa de aquecimento.

Após arrefecimento o conteúdo do gobelé foi transferido para um balão volumétrico 50,00 mL. Lavou-se o gobelé com uma pequena porção de HNO_3 0,25 M e adicionou-se esta porção ao balão. Perfez-se o volume com água desionizada.

Numa fase mais avançada este procedimento foi ligeiramente alterado. Realizou-se apenas uma única de 25 mL HNO_3 7 M. A solução foi retirada da placa de aquecimento quando o volume era cerca de 25 mL. Após arrefecimento transferiu-se para balão volumétrico 50,00 mL. Realizou-se uma lavagem com uma pequena porção de HNO_3 0,25 M. Adicionou-se ao balão e perfez-se volume com água desionizada.

3.4 Anião fluoreto

O estudo do anião fluoreto surge neste trabalho devido ao facto das águas do local de estudo apresentarem características de águas termais. Nas deslocações ao campo foi possível identificar filamentos brancos, típicos dessas águas. As águas termais apresentam habitualmente concentrações de fluoreto mais elevadas.

Para avaliar a concentração de fluoreto nas amostras de água, a metodologia escolhida foi a Potenciometria, que se engloba na Eletroquímica, uma das áreas da Química Analítica. Na Potenciometria mede-se a diferença de potencial (d.d.p.) de uma célula eletroquímica sob condições estáticas.

Utiliza-se um potenciómetro para determinar a diferença de potencial entre dois eléctrodos. O potencial de um eléctrodo (eléctrodo indicador) responde à atividade do analito e o outro eléctrodo (eléctrodo de referência) tem um potencial fixo, conhecido.

Neste trabalho foi utilizado um eléctrodo seletivo a anião fluoreto, englobado no grupo dos eléctrodos de membrana. A membrana ativa do eléctrodo de fluoreto é constituída por um cristal de fluoreto de lantânio, LaF_3 , dopado com uma pequena quantidade de európio (III) para baixar a resistência elétrica do sinal e facilitar o transporte de carga, através do cristal. O cristal de LaF_3 é soldado num tubo rígido de plástico e encontra-se em contato com a solução interna e externa.

A solução interna é, habitualmente, constituída por uma solução de NaF e NaCl 0,1 M. A atividade do ião fluoreto controla o potencial da superfície interna do cristal de LaF_3 e a atividade do ião cloreto fixa o potencial do eléctrodo interno de referência de Ag/AgC (Rodrigues *et al*, 2010).

Procedimento experimental

Prepararam-se cinco soluções padrão de fluoreto com concentração entre 2×10^{-5} e 5×10^{-3} mol/L, como recomendado para este trabalho experimental. As soluções padrão de fluoreto utilizadas tinham as seguintes concentrações: $2,02 \times 10^{-5}$, $4,04 \times 10^{-5}$, $2,02 \times 10^{-4}$, $1,01 \times 10^{-3}$ e $5,06 \times 10^{-3}$ mol/L.

As soluções padrão foram preparadas a partir de uma Solução Padrão inicial de NaF com concentração $0,010118 \pm 6 \times 10^{-6}$ mol/L, em balões volumétricos de plástico de 50,00 mL. A escolha deste material prende-se com o facto de o fluoreto reagir com o vidro.

Adicionaram-se os volumes corretos aos balões e a todos foram adicionados 20 mL de solução TISAB. A solução TISAB é composta por NaCl 1 M, CH_3COONa 0,75 M, CH_3COOH 0,25 M, citrato de sódio 0,00 1M. O volume foi perfeito com água desionizada.

A Figura 46 apresenta a reta de calibração obtida para o fluoreto. A informação obtida para as duas soluções padrão de menor concentração, indicada a negrito na Tabela 8, não foi utilizada na elaboração da reta de calibração, pois esses pontos não seguem a tendência linear registada com os outros pontos.

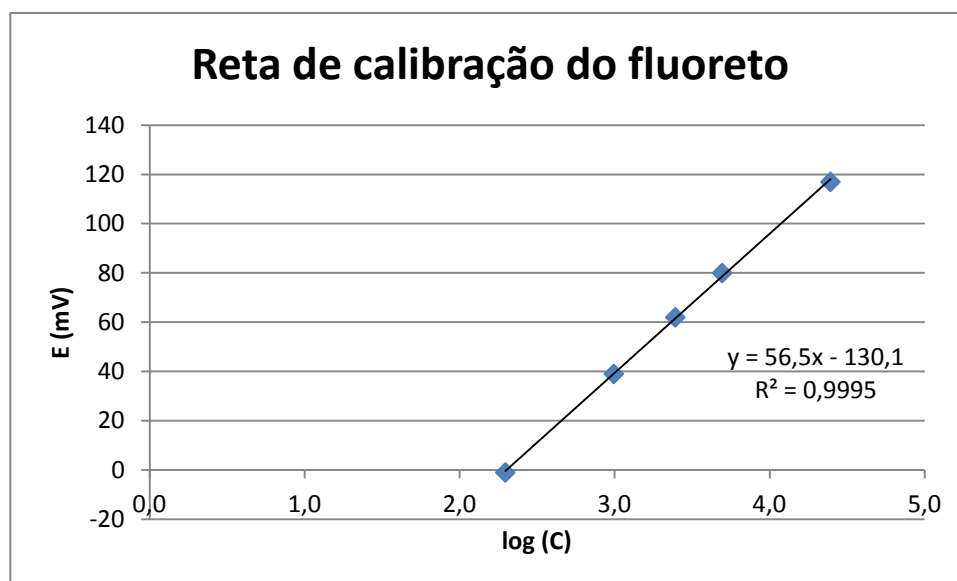


Figura 46. Reta de calibração do fluoreto

O valor de S y/x para a reta de calibração do fluoreto é 1,2. O desvio padrão do declive tem um valor de 0,7(1) e da ordenada da origem um valor de 3,(1).

Tabela 8. Valores de diferença de potenciais (E) medidos para as soluções padrão de fluoreto

Solução padrão (concentração)	E (mV)
4,04E-06	134
2,02E-05	129
4,04E-05	117
2,02E-04	80
4,05E-04	62
1,01E-03	39
5,06E-03	-1

Para preparação das amostras, mediram-se 25,00 mL da amostra filtrada, sem qualquer tratamento, aos quais se adicionaram 20 mL de solução TISAB. Colocou-se em balões de 50,00 mL e perpez-se o volume com água desionizada.

Utilizou-se um potenciómetro GLP 22, “Crison”, configurado para medir diferenças de potencial, em mV (Figura 47).

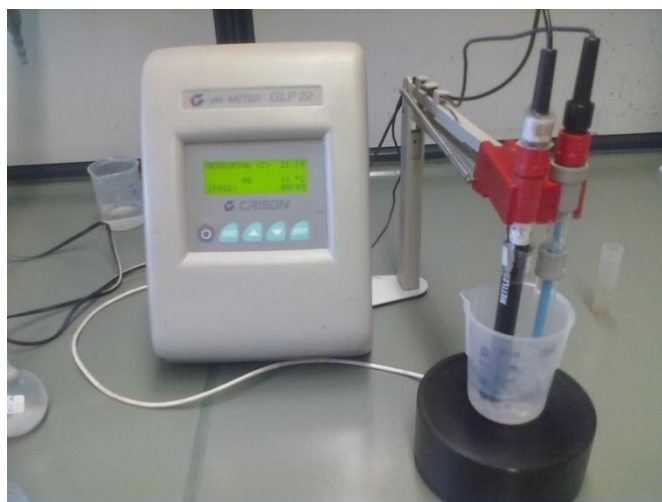


Figura 47. Medição da diferença de potencial (mV)

Na medição da d.d.p. colocou-se uma porção de cada solução a analisar em gobelés de plástico, previamente passados por água desionizada e pela solução. Fez-se primeiro a leitura das soluções padrão de fluoreto, começando pela mais diluída. De seguida realizou-se a leitura de diferença de potencial para as amostras.

No tratamento dos resultados obtidos traçou-se o gráfico $d.d.p. = f(\log(C_{\text{fluoreto}}))$, obtendo-se uma reta de calibração para o fluoreto. A partir de expressão matemática encontrada para o gráfico calculou-se a concentração de fluoreto para cada amostra, tendo em atenção a diluição efetuada em cada amostra.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação de pH, condutividade elétrica e temperatura

Os parâmetros físico químicos das amostras de água foram avaliados para uma melhor caracterização das amostras. Os valores de pH e de condutividade elétrica referem-se a medições efetuadas no laboratório.

pH

Os valores de pH determinados para todas as amostras, nas amostragens 1 e 2, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de pH das amostras

pH				
Amostra	Amostragem 1		Amostragem 2	
	Laboratório	Campo	Laboratório	Campo
A	6,7	5,6	6,3	5,6
B	6,5	5,7	5,8	5,6
C	6,6	6,5	5,8	6,7
D	7,0	6,2	5,8	6,5
E	5,9	5,6	5,6	6,2

Relativamente aos valores de pH obtidos em laboratório o valor médio é superior na amostragem 1. Os valores aproximam-se da neutralidade, sendo que a amostra D apresenta o valor de pH mais elevado (Tabela 9). A amostragem 2 revela valores de pH mais baixos. Neste caso o valor mais elevado corresponde à amostra A.

Nas medições de campo, as amostras A e B apresentam valores mais baixos, provavelmente resultantes das escorrências das galerias. Os valores de pH da amostra C são mais elevados dos que nas outras amostras. A amostra C corresponde a um ponto a montante da contaminação e portanto apresenta o pH mais próximo da neutralidade.

Os valores de pH obtidos no laboratório e no campo são ligeiramente diferentes, sendo necessário uma calibração do eletrodo combinado de pH mais cuidadosa nos ensaios feitos no campo.

Condutividade elétrica

Os resultados da determinação da condutividade elétrica em ambas as amostragens são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Valores de condutividade elétrica das amostras

Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)				
Amostra	Amostragem 1		Amostragem 2	
	Laboratório	Campo	Laboratório	Campo
A	959	1105	769	943
B	807	888	746	918
C	69,0	89	68,3	76
D	457	487	332	402
E	52,4	67	49,9	58

Os valores de condutividade elétrica são diferentes na medição do campo e em laboratório. Contudo, as amostras que apresentam maior condutividade elétrica são as mesmas nos dois casos.

As amostras A, B e D têm condutividade elétrica consideravelmente mais elevada (cerca de 10x) do que as amostras C e E (Tabela 10). A amostra A apresenta maiores valores de condutividade elétrica tanto na Amostragem 1 (959 $\mu\text{S/cm}$) como na Amostragem 2 (769 $\mu\text{S/cm}$). Este facto é claramente indicador de um elevado conteúdo metálico, esperando-se que esta amostra apresente concentrações mais elevadas dos catiões metálicos determinados.

Na amostragem 2 é possível observar valores mais baixos do parâmetro. De notar que esta amostragem foi realizada após um período chuvoso, podendo justificar-se essa descida com um efeito de diluição.

Temperatura

Os resultados da temperatura das amostras de água e do ar, para as duas amostragens efetuadas são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de temperatura das amostras de água e do ar

Temperatura (°C)				
Amostra	Amostragem 1		Amostragem 2	
	Água	Ar	Água	Ar
A	18,7	20,1	18,9	19,4
B	18,6	19,9	18,3	18,7
C	13,2	19,1	12,9	15,4
D	15,5	18,0	14,7	14,2
E	15,1	17,8	15,5	14,1

Na amostragem 1 os valores de temperatura da água são claramente inferiores à temperatura do ar registada naquele dia. Na amostragem 2 essa condição mantém-se apenas para as amostras A, B e C. As amostras de água D e E têm temperaturas mais elevadas que a do ar.

4.2 Determinação dos cátions metálicos

4.2.1 Determinação do Ferro

4.2.1.1 Otimização do processo de tratamento das amostras

No tratamento das amostras para análise em EAA, estudaram-se 3 procedimentos experimentais já descritos. A Tabela 12 apresenta os valores de absorvância para a determinação de ferro nas amostras, submetidas a diferentes tratamentos.

Tabela 12. Valores de absorvância para a determinação de ferro nos 3 tratamentos

Absorvância para determinação de ferro			
Amostra	5,000 mL Ácido Nítrico	10,00 mL Ácido Nítrico	Ácido + Aquecimento
A	0,396	0,428	0,691
B	0,368	0,400	0,564
C	0,012	0,020	0,020
D	0,214	0,248	0,355
E	0,014	0,016	0,016

O valor de absorvância é superior no tratamento com o volume maior de ácido nítrico. Assim podemos concluir que de facto o tratamento com ácido tem o efeito de solubilização pretendido e nos permite obter melhores resultados.

As absorvâncias de ferro encontradas com o tratamento das amostras com ácido e aquecimento são de forma evidente mais elevadas do que os valores obtidos com a adição simples de ácido. A título de exemplo, observe-se a Amostra A na Amostragem 1. A concentração tinha um valor de absorvância de 0,396 no primeiro processo e 0,691 no processo que inclui o aquecimento.

De notar que a adição de 10,00 mL de ácido nítrico permite obter resultados semelhantes a este processo, a longo prazo. A Amostra A tratada com a adição simples de 10,00 mL de HNO_3 14M apresentou no dia 15 janeiro uma absorvância de 0,428. No dia 30 janeiro repetiu-se a análise da mesma solução e obteve-se um valor de 0,669. Esta concentração é muito próxima da obtida com o processo de aquecimento, onde a absorvância era 0,691 (Tabela 12). Com a passagem do tempo há uma tendência de se solubilizar mais resíduo. O aquecimento tem a grande vantagem de permitir a solubilização praticamente imediata do resíduo.

O processo de adição de ácido com aquecimento revelou-se o mais eficaz dos processos testados e foi o escolhido a utilizar nos tratamentos posteriores. Os valores de absorvância apresentados para os cátions metálicos resultam de análises realizadas às soluções amostra tratadas desta forma.

4.2.1.2 Apresentação de resultados

A Tabela 13 apresenta os valores de absorvância obtidos para as amostras de água, na determinação do ferro, através da análise por Espectroscopia de Absorção Atómica. Relembre-se que a Amostragem 1 ocorreu no dia 14 de novembro de 2012 e a Amostragem 2, no dia 5 de fevereiro de 2013.

Tabela 13. Valores de absorvância para a determinação de ferro

Absorvância para a determinação de ferro		
Amostra	Amostragem 1	Amostragem 2
A	0,691	0,597
B	0,564	0,535
C	0,020	0,020
D	0,355	0,211
E	0,016	0,020

Através dos valores de absorvância e utilizando as expressões matemáticas, obtidas nas retas de calibração do ferro, calcularam-se as concentrações de ferro nas soluções amostra, atendendo à diluição efetuada e encontraram-se as concentrações de ferro nas amostras.

Os valores do desvio padrão dos resultados obtidos a partir da reta de calibração foram calculados como se apresenta em Miller e Miller, 2005. Para obter a incerteza do resultado final para cada amostra utilizou-se ainda a equação da propagação da incerteza.

Tabela 14. Valores de concentração de ferro das amostras de água

Concentração Fe (mg/L)		
Amostra	Amostragem 1	Amostragem 2
A	65,1 ± 0,6	55,5 ± 0,5
B	52,1 ± 0,5	49,1 ± 0,5
C	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,3
D	30,7 ± 0,4	15,9 ± 0,5
E	1,0 ± 0,3	1,3 ± 0,3

As amostras A, B e D apresentam concentrações de ferro muito superiores às amostras C e E (Tabela 15). Estas últimas têm concentração na ordem de 1 mg/L, enquanto as amostras consideradas contaminadas apresentam algumas dezenas de mg/L.

As amostras A, B e D foram recolhidas de cursos de água diretamente influenciados pela Galeria 1 e 2, e assim podemos afirmar que a água proveniente desses esgotos de mina são altamente ricas em minerais de ferro.

O Valor Máximo Recomendado para o ferro em águas destinadas à rega é 5,0 mg/L (Anexo XVI, DL 236/98, de 1 de agosto). As amostras C e E apresentam valores abaixo do VMR (Tabela 14) podendo ser utilizadas para este fim. As amostras A, B e D excedem em muito esse valor e portanto não podem ser utilizadas para águas de rega.

No local de estudo observa-se que a população utiliza estas águas do Ribeiro da Murta para regar campos agrícolas, constituindo isto um grave problema ambiental, já que o uso desta água vai originar a contaminação dos solos agrícolas e consequentemente das espécies hortícolas lá cultivadas.

4.2.2 Determinação do Manganês

A determinação de manganês por Espectroscopia de Absorção Atómica foi realizada apenas para as soluções de amostras da Amostragem 2.

Tabela 15. Valores de absorvância e concentração de manganês das amostras de água

Amostra	Absorvância	Concentração (mg/L)
A	0,355	$3,7 \pm 0,2$
B	0,377	$3,9 \pm 0,2$
C	-0,001	<LD
D	0,130	$1,2 \pm 0,2$
E	0,000	<LD

É notória a diferença entre as amostras. As amostras A, B e D revelam valores de concentração de manganês consideráveis. As amostras C e E apresentam valores de absorvância de zero, revelando uma quase inexistência do elemento (Tabela 15).

Mais uma vez as amostras com concentração significativa são aquelas recolhidas nas zonas de influência direta da mina, sendo permitido afirmar que essa será a origem do elemento.

Os valores de VMR e VMA para o manganês, em águas destinadas à rega, são 0,20 e 10 mg/L, respetivamente (Anexo XVI, DL 263/98, de 1 de agosto). Por observação da Tabela 19 conclui-se que as amostras A, B e D (para as quais se determinou uma concentração) se encontram acima do VMR, mas abaixo do Valor Máximo Admissível.

4.2.3 Determinação do Zinco

O catião zinco foi determinado nas amostragens 1 e 2. Determinou-se a absorvância para a determinação de zinco em cada amostra (Tabela 16).

Tabela 16. Valores de absorvância para a determinação de zinco

Absorvância para a determinação de zinco		
Amostra	Amostragem 1	Amostragem 2
A	0,011	0,015
B	0,009	0,014
C	0,007	0,014
D	0,012	0,015
E	0,010	0,017

A partir dos valores de absorvância obtidos para as amostras calculou-se a concentração de zinco de cada amostra (Tabela 17).

Tabela 17. Valores de concentração de zinco das amostras de água

Concentração de zinco (mg/L)		
Amostra	Amostragem 1	Amostragem 2
A	0,085 ± 0,007	0,136 ± 0,007
B	0,068 ± 0,007	0,125 ± 0,007
C	<LQ	0,125 ± 0,007
D	0,102 ± 0,007	0,136 ± 0,007
E	0,079 ± 0,007	0,159 ± 0,007

As amostras apresentam valores de concentração de zinco muito baixos e próximos entre si. Os valores encontram-se muito próximos do limite de quantificação do método.

O VMR para o zinco em águas destinadas a rega é 2,0 mg/L e o VMA 10,0 mg/L (Anexo XVI, DL 236/98, de 1 de agosto). Para todas as amostras o zinco apresenta valores consideravelmente abaixo do Valor Máximo Recomendado, não sendo uma substância preocupante na utilização destas águas para rega.

4.2.4 Determinação de outros catiões metálicos (Cd, Pb, Cu, Cr)

Estes 4 catiões metálicos apresentaram resultados que não permitiram uma análise mais aprofundada dos dados. Assim, as informações a eles referentes foram agrupadas numa única tabela.

Tabela 18. Concentração de Cu, Cd, Pb e Cr das amostras de água

Amostra	Concentração (mg/L)			
	Cu	Cd	Pb	Cr
A	<LD	<LD	<LQ	<LD
B	<LD	<LD	<LD	<LD
C	<LD	<LD	<LQ	<LD
D	<LD	<LD	<LQ	<LD
E	<LD	<LD	<LD	<LD

Os quatros catiões metálicos anteriormente referidos apresentaram todos valores de absorvância abaixo do limite de deteção ou de quantificação (Tabela 19). Assim, é impossível proceder para o tratamento dos dados, não sendo possível calcular e apresentar concentrações.

Com base nestes dados é possível afirmar que estes metais não são indicadores característicos da contaminação em estudo, uma vez que os elementos estão abaixo dos limites tanto nas zonas não poluídas, como nos pontos contaminados.

4.3 Determinação do anião fluoreto

A diferença de potencial medida para cada amostra na determinação do fluoreto, assim como a concentração correspondente, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores de d.d.p (E) e concentração de fluoreto das amostras

Amostra	E (mV)	Concentração (mol/L)
A	151	< 4,04E-05
B	153	< 4,04E-05
C	161	< 4,04E-05
D	162	< 4,04E-05
E	166	< 4,04E-05

As diferenças de potencial medidas para as amostras não são muito diferentes mas estão na zona não linear do gráfico da Figura 48. Por isso, pode concluir-se que todas as amostras apresentam concentrações abaixo da menor concentração da reta de calibração ($4,04 \times 10^{-5}$ mol/L).

4.4 Discussão dos resultados

Na interpretação dos resultados analíticos há que ter em conta o enquadramento geológico da zona. A área de estudo apresenta um maciço rochoso com alguma fracturação, resultante da tectónica da região. Na escavação das galerias da mina esta fracturação foi aumentada, e consequentemente houve um aumento da permeabilidade do maciço. As galerias colocam as rochas em contacto com o oxigénio e intensificam a interação água-rocha, das águas subterrâneas. A presença de oxigénio e água torna este meio bastante oxidante. Estas condições estimulam a reação da água com a pirite existente, característica das minas de carvão. Desta forma a pirite é oxidada a óxidos de ferro. A cor alterada observada nas amostras A e B, que drenam diretamente das galerias, é devida a esses dos óxidos de ferro e ao catião ferro (III) resultantes desta reação.

A oxidação da pirite a óxidos de ferro é característica da Drenagem Mineira Ácida, em minas de carvão. Os valores de pH determinados nas amostras apresentam valores entre 6 e 7, menos ácidos do que esperado nesta situação. A razão está na mistura que ocorre na mina entre as águas subterrâneas e a água termal. Como a água termal apresenta tipicamente um pH entre 8 e 9, o pH final da mistura não é tão ácido.

As temperaturas registadas nas amostras A e B têm valores entre 18 e 19°C, superiores ao valor médio da temperatura do ar, que é de cerca de 15°C. Observou-se em vários estudos desenvolvidos já no local, que esta temperatura se mantém constante ao longo de todo o ano. As amostras A e B referem-se a águas drenadas do interior da mina, e portanto esta temperatura elevada prova a existência das águas termais.

A presença de águas termais é ainda fundamentada por observações de campo. No ponto de recolha da amostra B verificou-se a presença de filamentos brancos característicos de águas termais. O surgimento destes filamentos apenas foi observado agora, pois este trabalho foi desenvolvido numa época após uma temporada de seca. A baixa quantidade de precipitação permitiu que o pH das águas se mantivesse mais ácido, favorecendo o desenvolvimento dos filamentos.

A questão fundamental deste trabalho científico era avaliar a existência de contaminação na área estudada. De facto os dados analíticos e as observações de campo confirmam a contaminação mineira da água.

Na água, as amostras A e B apresentam concentrações de ferro e manganês mais elevadas relativamente às outras amostras. Estas amostras provêm de pontos localizados nas saídas das galerias e é essa a origem destes catiões metálicos. Quanto às amostras oriundas do Ribeiro da Murta foi notória a diferença entre elas. A amostra C foi recolhida a montante do ponto de descarga do efluente mineiro, e por isso, apresentou uma concentração de ferro baixa, e uma concentração de manganês abaixo do limite de deteção do método. A amostra D estava a jusante desse ponto e o valor de concentração de ferro foi elevado, além de que foi possível quantificar o manganês. A amostra D tem uma concentração de ferro elevada, mas este valor é inferior ao encontrado para as amostras A e B, porque o efluente mineiro das galerias sofreu diluição no Ribeiro da Murta. Por fim, a amostra E, utilizada como ponto de controlo, apresentou como esperado, uma concentração bastante baixa de ferro e concentração de manganês abaixo do limite de deteção.

Paralelamente à análise das águas da mina, foi também realizada uma análise dos solos na área da mina (Cunha, 2013). Os resultados obtidos neste estudo permitiram confirmar os resultados e as conclusões estabelecidos para a água. A observação de campo permitiu observar que apenas os solos influenciados pelas águas das galerias apresentavam a cor alterada à semelhança do que acontece com as águas.

O local de onde foi retirada a amostra de solo 1 está a escassos metros do local onde foi recolhida a amostra de água A. A amostra 1 e a amostra A apresentaram as concentrações mais elevada de ferro, comparativamente com as restantes amostras de solo e água. A amostra 1 apresenta uma concentração de $3,66 \times 10^5$ mg Fe/kg de solo e a amostra A uma concentração de 65,1 mg/L.

A amostra de água B apresenta a segunda concentração mais elevada de ferro, 52,1 mg/L. Localizada a uma pequena distância deste ponto surge a amostra de solo 6, que apresenta uma concentração de $3,34 \times 10^5$ mg Fe/kg de solo.

As amostras de solo localizadas nas imediações das águas provenientes das galerias de mina apresentam concentrações elevadas de ferro, à semelhança do que acontece com as amostras de água. As águas resultantes da drenagem da mina levam à contaminação dos solos envolventes.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho que foi desenvolvido permite-nos tirar algumas conclusões e definir algumas ideias para o futuro.

De facto as águas oriundas do interior das minas apresentam valores de concentração de ferro muito elevados. Estas linhas de água ao desaguardem no Ribeiro da Murta conduzem à contaminação do Ribeiro. O Ribeiro da Murta vai desaguar no Rio Ferreira a uma distância não muito grande da área estudada e é possível observar que a coloração férrica da água se mantém em todo este percurso.

Os solos localizados nas imediações das galerias de mina são também fortemente ricos em ferro, e sabe-se que amostras de água e de solo de locais próximos apresentam valores elevados de concentração.

Uma das grandes questões ambientais é a utilização destas águas para a rega de campos agrícolas. Verificou-se que os habitantes locais utilizam a água do Ribeiro da Murta para regar os campos agrícolas daquela área. As concentrações de ferro determinadas nas amostras estão acima do VMA definido no DL 236/98.

Durante este trabalho apenas alguns catiões metálicos foram estudados nas amostras. Em projetos futuros poder-se-ia realizar uma análise mais exaustiva às amostras, contemplando outros iões metálicos de interesse, nomeadamente o arsénio. Também a análise mineralógica às amostras de solo poderá ter interesse num trabalho futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROCONSULTORES & GEOMETRAL, 1995. Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho — Memórias

AKCIL, A., e KOLDAS, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14:1139 - 1145

APA & ARH NORTE, 2012. Plano de Gestão da Região Hidrográfica do Douro, RH3

BOLETIM CLIMATOLÓGICO ANUAL 2012. Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

BOLETIM CLIMATOLÓGICO MENSAL JANEIRO 2013. Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

BOLETIM CLIMATOLÓGICO MENSAL FEVEREIRO 2013. Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

BOLETIM CLIMATOLÓGICO MENSAL OUTUBRO 2012. Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

BOLETIM CLIMATOLÓGICO MENSAL NOVEMBRO 2012. Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL À ESCALA 1/50 000. Folha 9-D (Penafiel). Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa 1981.

CARTA HIDROGEOLÓGICA DE PORTUGAL À ESCALA 1/100 000. Folha 1.

CARTA MILITAR DE PORTUGAL DO SERVIÇO CARTOGRÁFICO DO EXÉRCITO À ESCALA 1/25 000. Folha 123 (Valongo). Lisboa

CCDR- N, 2009. Plano Regional de Ordenamento do Território do Norte. Recursos Geológicos e Hidrogeológicos da Região Norte

CHANG, R., 2005. *Química*. 8ª Edição. McGraw Hill. Lisboa. ISBN 9788448145279

CHERNICOFF, S. & VENKATAKRISHNAN. R., 1995. *Geology*. Worth Publishers, New York. ISBN 0879014512

COUTO, H., 1993. *As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências do Porto.

CUNHA, D., 2013. *Estudo da Contaminação de Solos por Exploração Mineira em S. Pedro da Cova*. Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

CUSTÓDIO, J., 2004. *Museu do Carvão & das Minas do Pejão*. Programa Museológico. Castelo de Paiva.

CUSTODIO, E. & LLAMAS. M. R. 2001. *Hidrologia Subterrânea*. 2ª Edição. Edições Omega S.A., Barcelona. ISBN 9788428202817

DECRETO-LEI nº 236/98 de 1 de agosto de 1998. Diário da República, 1ª Série-A, Nº 176, 3676- 3722. Ministério do Ambiente, Lisboa.

DECRETO-LEI nº 306/07 de 27 de agosto de 2007. Diário da República, 1.ª série — N.º 164, 5745-5765. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

FAO, 2006; *World reference base for soil resources*.

FETTER,C.W.,2001. *Applied Hidrogeology*. 4th Edition. Prentice Hall, New Jersey. ISBN 978-0130882394

GLEICK, P.H., Water Use. 2003. *Annual Review Environment Resources*. 28:275 – 314

HAMBLIN, W. K & CHRISTIANSEN, E. H.,1998. *Earth's Dynamic Systems*. 8th Edition. Prentice Hall, New Jersey. ISBN 9780131420663

HARVEY, D., 2000. *Analytical chemistry 2.0*. McGraw Hill. ISBN 0072375477

INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO, 2001. *Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro*.

JESUS, A. D. P., 2001. *Génese e Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal: Um Modelo*. **Vol. 1** – Texto e Anexos. Tese de Doutoramento. Departamento de Geologia. Faculdade de Ciências. Universidade do Porto.

JOHNSON, D.B., 2003. Chemical and Microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters ate abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*. Volume 3, Issue 1, pp 47-66

JOHNSON, D.B., HALLBERG, K.B., 2005. Acid Mine Drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environmental*. **338**: 3 – 14

LENCASTRE, A & FRANCO, F. M., 2003. *Lições de Hidrogeologia*. 3ª Edição. Fundação Armando Lencastre. ISBN 9789728152598

MARQUES, J. E., 2007. *Contribuição para o Conhecimento da Hidrogeologia da Região do Parque Natural da Serra de Estrela (Setor de Manteigas – Nave de Santo António – Torre)*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências do Porto

MEDEIROS, A. C., PEREIRA, E. & MOREIRA, A., 1980. Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000. Notícia Explicativa da Folha 9-D (Penafiel). Publicações dos Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.

MILLER, J.N., & MILLER, J.C., 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th Edition. Prentice Hall. Essex. ISBN 0131291920

PEDROSA, Y., 1999. Carta Hidrogeológica de Portugal à escala de 1/200 000. Notícia explicativa da Folha 1. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.

RADOJEVIC, M. & BASHKIN, V.N., 1999. *Practical Environmental Analyses*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. ISBN 0854045945

RIBEIRO, J., JESUS, A.D.P., FLORES, D., 2010. *Petrografia e geoquímica orgânica das escombreyas de carvão da Bacia Carbonífera do Douro – Implicações ambientais*. e-Terra, Revista Eletrónica de Ciências da Terra, Volume 9 – nº 12

RIBEIRO, J., FERREIRA DA SILVA, E., PINTO DE JESUS, A., FLORES, D., 2011, Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield (NW Portugal), *International Journal of Coal Geology* 87 (2011) 226–236

RODRIGUES, J. D., 1984. Noções de Hidrogeologia. *Geonovas*, Lisboa. 7: 11-30.

RODRIGUES, J.A., ALMEIDA, P., GUIDO, L., 2010. *Guia dos trabalhos práticos. Química Analítica*. Departamento de Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

SANTOS R., 2008. *Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica da área mineira de Germunde, Pejão*. Tese de Doutoramento em Engenharia de minas. Instituto Superior Técnico.

SILVA, S., 2003. *Aspectos Hidrogeoambientais da Região de Valongo – Avaliação da Qualidade da Água (sector do Parque Paleozóico de Valongo, São Pedro da Cova)*. Tese de Mestrado. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

WEBGRAFIA

Agência Portuguesa do Ambiente: <http://www.apambiente.pt/>

Câmara Municipal de Gondomar: <http://www.cm-gondomar.pt/>, acedido a 29 de maio de 2013

Google Earth: <http://earth.google.com>

Instituto Português do Mar e da Atmosfera: <https://www.ipma.pt/pt/>, acedido a 7 de março de 2013

Junta de Freguesia de S. Pedro da Cova: <http://www.jf-saopedrodacova.pt/>

United States Geological Survey (USGS): <http://www.usgs.gov/>

Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos: <http://snirh.pt/>